

**Der Einfluß hydrophober Gegenionen
auf die Thermodynamik und Kinetik
ionogener Mizellen**

von
Hans Nüblein
aus
Nürnberg

1977 # 234

Der Einfluß hydrophober Gegenionen auf die Thermodynamik und Kinetik ionogener Mizellen

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans Nüßlein

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1977

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte: Prof. Dr. H. Hoffmann

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1975 bis April 1977 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann (Universität Bayreuth) für das interessante Thema und die sehr gute Betreuung und Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke (Universität Erlangen - Nürnberg) danke ich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Herren Dr. W. Ulbricht und Dr. G. Platz, die mir bei apparativen und theoretischen Problemen geholfen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium, der Firma Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf, für die zur Verfügung gestellten Substanzen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

A) Einleitung und Problemstellung	1
B) Theoretischer Teil	5
a) Allgemeine Betrachtung zur cmc	5
b) Grundlagen zur Kinetik der Mizellbildung	7
ba) Allgemeine Betrachtung der Relaxationsprozesse	7
bb) Die langsame Relaxationszeit τ_2	9
bc) Die schnelle Relaxationszeit τ_1	11
C) Darstellung der Tenside	12
D) Meßergebnisse	14
1) Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	14
a) Messungen an reinen Tensiden	14
b) Messungen bei Salzzugabe	23
2) Kinetische Messungen	26
a) Relaxationszeit τ_1	27
b) Relaxationszeit τ_2	45
E) Interpretation und Diskussion der Ergebnisse	77
1) Leitfähigkeitsmessungen	77
2) Kinetische Messungen	84
a) Relaxationszeit τ_1	84
aa) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der σ -Werte	84
ab) Diskussion der kinetischen Parameter	92
ac) Diskussion der n-Werte	95
ad) Diskussion der σ - und σ^2/n -Werte	97
b) Relaxationszeit τ_2	98
ba) Berechnung der R-Werte	98
bb) Temperaturabhängigkeit der R-Werte	98
bc) Konzentrationsabhängigkeit der R-Werte	102
c) Der Mizellkeim	105
ca) Konzentrationsabhängigkeit	105
cb) Gegenionenassoziationszahl	110
cc) Keimbildungsenthalpie	116
3) Ableitung und Diskussion thermodynamischer Größen der Mizellbildung	119
F) Zusammenfassung	126
G) Literaturverzeichnis	129

Erklärung der wichtigsten Abkürzungen

cmc		Kritische Mizellbildungs- konzentration
Py ⁺		Pyridinium - Kation
LPy ⁺	= C ₁₂ H ₂₅ Py ⁺	Dodecylpyridinium - Kation
MPy ⁺	= C ₁₄ H ₂₉ Py ⁺	Laurylpyridinium - "
		Tetradecylpyridinium -"
		Myristylpyridinium -"
MS ⁻	= CH ₃ SO ₃ ⁻	Methansulfonat - Anion
ÄS ⁻	= C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻	Äthansulfonat - "
PrS ⁻	= C ₃ H ₇ SO ₃ ⁻	1-Propansulfonat - "
BuS ⁻	= C ₄ H ₉ SO ₃ ⁻	1-Butansulfonat - "
PeS ⁻	= C ₅ H ₁₁ SO ₃ ⁻	1-Pentansulfonat - "
B ⁻	= C ₆ H ₅ -COO ⁻	Benzoat - "
MB ⁻	= CH ₃ -C ₆ H ₄ -COO ⁻	p-Methylbenzoat - "
BS ⁻	= C ₆ H ₅ -SO ₃ ⁻	Benzolsulfonat - "
TS ⁻	= CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	Toluolsulfonat - "
ABS ⁻	= H ₂ N-C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	p-Aminobenzolsulfonat -"

A) Einleitung und Problemstellung

Tenside sind seit langem Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen. Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften wie z.B. der Grenzflächenaktivität und der Fähigkeit, schwerlösliche Partikel zu solubilisieren, haben die Tenside in den letzten Jahrzehnten große wirtschaftliche und technische Bedeutung erlangt. Sie sind wesentlicher Bestandteil von Waschmitteln, deren Reinigungskraft hauptsächlich auf die Mizellbildung tensidhaltiger Lösungsmittel, sowie auf die Herabsetzung der Oberflächenspannung zurückzuführen ist.

Neben ihrer großen praktischen Bedeutung kommt den Tensiden in letzter Zeit ein lebhaftes Interesse bei vielen Untersuchungen zu. Sie werden als Modellsubstanz für die Biochemie bei der Erforschung des Membranbaues, Transport- und Durchlässigkeitsphänomenen von Membranen sowie als Katalysatoren und Hemmstoffe eingesetzt.

Unter einem Tensid versteht man eine Verbindung, die sowohl hydrophobe wie hydrophile Eigenschaften aufweist. Sie besteht aus einer hydrophilen, meist ionogenen Kopfgruppe, und einem hydrophoben Rest, der eine oder mehrere Alkylketten enthält. Je nach der hydrophilen Kopfgruppe teilt man die Tenside in vier Gruppen ein:

Beispiel:

1. anionische Tenside: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$
2. kationische Tenside: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
3. zwitterionische Tenside: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_m-\text{OSO}_3^-$
4. nichtionische Tenside: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H}$

Charakteristisch für das Verhalten dieser Tenside in wässrigen Lösungen ist die reversible Zusammenlagerung einer großen Zahl von Monomeren, zwanzig bis hundert, und einer geringeren Zahl von Gegenionen zu Aggregaten kolloidaler Größe, sogenannten Mizellen. Diese stehen mit den Monomeren in einem dynamischen Gleichgewicht. Die Konzentration, oberhalb derer sich Mizellen

bilden, nennt man die kritische Mizellbildungskonzentration (Abk. cmc). Oberhalb dieser cmc bleibt die Monomerenkonzentration etwa konstant.

Den Kern der Mizelle bilden die hydrophoben Alkylgruppen des Tensids. An diesen Kern grenzt die sogenannte Stern-Schicht, die aus den negativ oder positiv geladenen Kopfgruppen und einer bestimmten Anzahl von Gegenionen aufgebaut ist (1, 2). Wie Stigter und Mysels (3) nachweisen, werden in dieser Schicht 50-70 % der Mizellladung durch Gegenionen kompensiert. Die Forderung nach Elektroneutralität wird durch Gegenionen erfüllt, die sich im einige 100 Å breiten sogenannten Gouy-Chapman-Bereich befinden.

Zunächst wurden an diesen Systemen nur thermodynamische Messungen durchgeführt (4, 5, 6). Kinetische Untersuchungen, die für das Verständnis des Reaktionsablaufes der Mizellbildung von größter Bedeutung sind, konnten erst ausgeführt werden als bestimmte Techniken zur Messung schneller Reaktionen entwickelt worden waren.

Eine wichtige Rolle spielen hierbei die sogenannten Relaxationsverfahren (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), mit deren Hilfe es möglich ist, Reaktionen zu verfolgen, die im Milli- oder Mikrosekundenbereich ablaufen.

Die ersten Relaxationsmessungen wurden von G. Kresheck et al (10), T. Yasunaga et al (14), K. Takeda et al (8) und R. Zana et al (15, 16) an anionischen Tensidsystemen durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde nur eine Relaxationszeit beobachtet. Ihre unterschiedlichen experimentellen Methoden führten zu widersprüchlichen Aussagen über die erhaltene Relaxationszeit (16, 18, 19, 22, 23, 24).

Messungen von H. Hoffmann et al (17, 25, 26, 27, 48, 49, 50) konnten zeigen, daß bei allen Tensiden immer zwei Relaxationszeiten zu beobachten sind, die von Verunreinigungen stark beeinflusst werden. Diese Relaxationszeiten wurden dem Monomeren austausch und der Mizellbildung zugeschrieben.

Unter Zugrundelegung einer schrittweisen Bildung der Mizellen konnten G. Aniansson und S. Wall (20, 26) Relaxationsgleichungen

für die beiden Prozesse herleiten. Dies geschah ohne Kenntnis der experimentellen Ergebnisse.

Für die schnelle Relaxationszeit τ_1 erhält man:

$$1/\tau_1 = \frac{k^-}{\sigma^2} + \frac{k^-}{n} \cdot \frac{(c_o - A)}{A}$$

k^- : Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante eines Monomeren in der Mizelle

σ : Breite der Gauß-Verteilung

n : mittlere Aggregationszahl

c_o : Einwaagekonzentration an Monomeren

A : Die im Gleichgewichtvorliegende Monomerenkonzentration (cmc)

Aus der schnellen Zeit τ_1 gewinnt man Aufschluß über den Austausch von Monomeren mit der Mizelle bei konstant bleibender Mizellenkonzentration.

Die mathematische Ableitung der Relaxationszeit τ_2 ergibt:

$$1/\tau_2 = \frac{1}{R \cdot c_3} \cdot \frac{c_1 + n^2 \cdot c_3}{c_1 + \sigma^2 \cdot c_3}$$

c_1 : Tensidkonzentration an der cmc

c_3 : $(c_o - c_{cmc})/n$

R : $\frac{1}{c_i \cdot k^-}$

c_i : Tensidkonzentration am Aggregationsminimum

Wie diese theoretische Behandlung zeigt, lassen sich mit der Relaxationszeit τ_2 Aussagen über die Bildungsgeschwindigkeit der Mizellen machen.

Mit Hilfe dieser Relaxationsgleichungen konnten die von H. Hoffmann et al erhaltenen Ergebnisse ausgewertet werden (26). Diese führten zu neuen Erkenntnissen über die Mizellbildung. Vorhandene Vorstellungen über Mizellen mußten zum Teil geändert werden.

Als Meßsubstanzen für die Relaxationsexperimente dienten bisher Tenside mit einer variablen hydrophoben Alkylkette im Tensidkation und Tensidanion (C_8 - C_{16}). Die Gegenionen waren hydrophiler Natur und zeigten keine hydrophoben Eigenschaften.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, wie sich das dynamische und thermodynamische Verhalten von Mizellen ändert, wenn Gegenionen in die Mizelle eingebaut werden. Insbesondere sollte dabei die Wechselwirkung zwischen Mizelle und Gegenion untersucht werden, wenn die Hydrophobie des Gegenions systematisch variiert wird. Nach Möglichkeit sollte dabei angestrebt werden, von reinen ionogenen Mizellen zu nichtgeladenen Mizellen zu gelangen.

Von großem Interesse war die Frage, welchen Einfluß hydrophobe Gegenionen auf den Keim der Mizelle ausüben. Es sollte versucht werden, an einer Substanzklasse aufzuzeigen, ab welcher Kohlenwasserstoffkette sich ein Gegenion hydrophil bzw. hydrophob verhält.

Für die Untersuchungen wurden die mizellbildenden Kationen $C_{12}H_{25}Py^+$ (Laurylpyridinium-Ion) und $C_{14}H_{29}Py^+$ (Myristylpyridinium-Ion) verwendet. Ihre Gegenionen waren aliphatische Sulfonsäureanionen mit variierender Kohlenwasserstoffkette (Methansulfonat bis Pentansulfonat), aromatische Sulfonsäureanionen (p-Aminobenzolsulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat) und aromatische Carbonsäureanionen (Benzoat, p-Methylbenzoat).

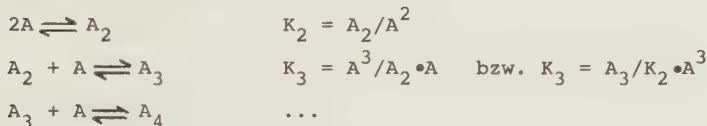
B) Theoretischer Teil

a) Allgemeine Betrachtung zur cmc

Der Mizellbildung liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



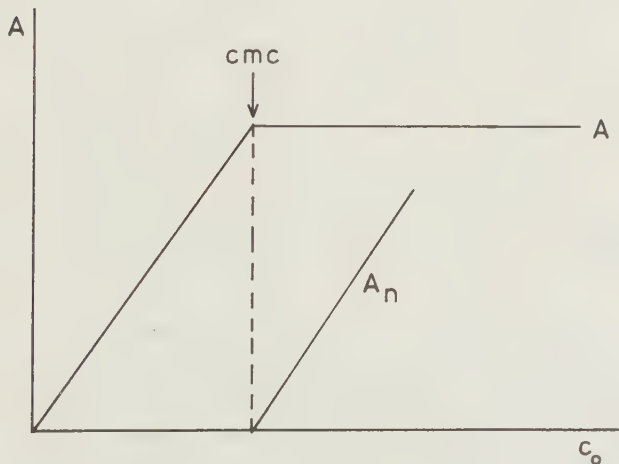
Unter der Voraussetzung, daß die Aggregation der Tenside schrittweise verläuft, läßt sich nachstehendes Reaktionsschema aufstellen:



Wenn alle Gleichgewichtskonstanten K gleich sind, folgt:

$$K^{n-1} = \frac{A_n}{A^n} \quad \text{bzw.} \quad A_n = (K \cdot A)^n / K$$

Eine Diskussion der Gleichung für A_n zeigt, daß bei $A \cdot K < 1$ der Ausdruck für A_n sehr klein ist. Bei $A \cdot K > 1$ folgt für A_n ein sprunghafter Anstieg. Das nachstehende Bild veranschaulicht diese Fallunterscheidung.



A: Monomerenkonzentration, A_n : Mizellenkonzentration,

c_0 : Tensideinwaage

Die Konzentration, bei der sich die Größen A und A_n sprunghaft ändern, nennt man die Kritische Mizellbildungskonzentration (Abk. cmc).

b) Grundlagen zur Kinetik der Mizellbildung

ba) Allgemeine Betrachtung der Relaxationsprozesse

Man geht von der Tatsache aus, daß oberhalb der cmc eines Tensids Monomere und Mizellen im Gleichgewicht vorliegen. Dadurch können in einem Relaxationsprozeß durch Änderung des Parameters Druck grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Gleichgewichtsverschiebung nebeneinander auftreten.

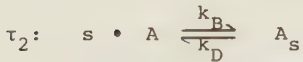
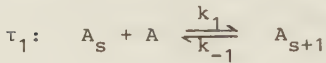
- a) Die Zahl der Mizellen bleibt konstant. Es ändern sich nur deren Größen, d.h. die Aggregationszahl (n) verändert sich durch den Ein- und Austritt von Monomeren.
- b) Die Größe der Mizellen bleibt konstant, nur ihre Anzahl ändert sich durch den Abbau von vorhandenen, bzw. Aufbau von neuen Mizellen.

Demzufolge sollte man in einer Tensidlösung zwei Relaxationsprozesse gleichzeitig nebeneinander beobachten können. Dies bestätigen die bisherigen Meßergebnisse. Bei den durchgeführten Relaxationsexperimenten findet man eine schnelle Relaxationszeit (τ_1). Diese steht im Zusammenhang mit der Lebens- bzw. Verweildauer eines Monomeren in der Mizelle, was gleichbedeutend ist mit dem Eintritt bzw. Austritt eines Monomeren in oder aus der Mizelle. Diese schnelle Zeit τ_1 liegt im allgemeinen im Mikrosekundenbereich. Dabei muß berücksichtigt werden, daß ein bestimmtes Monomeres nach den Gesetzen der Statistik n -mal so lange in der Mizelle eingebaut bleibt, wie ein beliebiges Monomeres. Dieser Vorgang ist in nachstehender Abbildung mit "1" gekennzeichnet.

Der langsame Effekt gibt Aufschluß über die Bildung bzw. den Zerfall der Mizellen. Dies wird jedoch nicht durch den Einbau des letzten bzw. Austritt des ersten Monomeren bestimmt, sondern die Mizelldissoziation und -assoziation verlaufen über die Keimbildung. Dieser Vorgang ist in folgender Abbildung mit "2" gekennzeichnet. Der Keim besitzt bei der Zusammenlagerung von

Monomeren eine kritische Aggregationszahl (s_i). Bei einer Aggregationszahl $s > s_i$ ist die Wahrscheinlichkeit zur Anlagerung eines weiteren Monomeren größer als die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation dieses Aggregats. Entsprechendes gilt für $s < s_i$.

Zusammenfassend können daher die beiden Relaxationszeiten durch folgende Mechanismen veranschaulicht werden.



Die Konstanten k_B und k_D sind Bruttogeschwindigkeitskonstanten, da der Mechanismus der langsamen Zeit nur als Summengleichung aufgeführt werden kann.

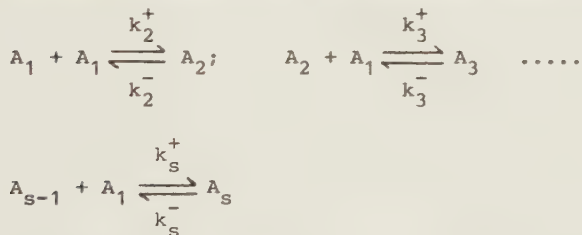
Die schnelle Relaxationszeit τ_1 wird durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} bestimmt.



bb) Die langsame Relaxationszeit τ_2

Bei Tensidlösungen liegen die Monomeren (Bereich I), unter Umständen einige Oligomere, und Mizellen (Bereich III) mit Aggregationszahlen, die um einen mittleren Wert streuen, vor. Zwischen diesen Bereichen existiert ein weiterer Bereich (Bereich II) mit Aggregaten, die beim Mizellauf- bzw. -abbau durchlaufen werden müssen. Ihre Konzentration ist verschwindend klein.

Nach G. Aniansson erhält man für den zeitlichen Verlauf der Bildung neuer Mizellen aus Monomeren oder deren vollständigen Zerfall eine einzige Relaxationszeit (τ_2), unter der Einschränkung, daß die Reaktionen ausschließlich schrittweise verlaufen. Daraus folgt nachstehendes Reaktionsschema:



A_1 steht für Monomere, A_2 für Dimere etc., k^+ bzw. k^- sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Weiterhin muß der Nettostrom für die Mizellbildung betrachtet werden. Er berechnet sich als Differenz der Teilchen mit der Aggregationszahl s_{-1} , die durch Aufnahme eines Monomeren zur Aggregationszahl s gelangen, und der Zahl der Teilchen A_s , die gleichzeitig durch Abgabe eines Monomeren in die Aggregationszahl s_{-1} übergehen. Daraus folgt für den Teilchenstrom J_s :

$$J_s = k_s^+ \cdot A_{s-1} \cdot A_1 - k_s^- \cdot A_s$$

Wie bereits erwähnt, kann man die Mizellbildung als Fluß von Teilchen aus dem Bereich I in den Bereich III veranschaulichen, die den dazwischenliegenden engen Bereich II der Keimbildung passieren müssen. In diesem Abschnitt III läßt sich

die Bodenstein'sche Stationaritätsbedingung anwenden, da die A_S -Konzentration sehr klein ist. Es gilt: $dA_S^{II}/dt = 0$

Weiterhin drückt man die relative Abweichung vom Gleichgewicht mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentration $\bar{A}_S$ durch die Reaktionslaufzahl ξ aus:

$$\xi_S = \frac{A_S - \bar{A}_S}{\bar{A}_S}$$

Unter Berücksichtigung der eben erwähnten Voraussetzungen und Anwendung verschiedener mathematischer Rechenoperationen gelangt man schließlich zur mathematisch einfach formulierbaren Relaxationsgleichung für τ_2 :

$$1/\tau_2 = \frac{1}{R \cdot c_3} \cdot \frac{c_1 + n^2 \cdot c_3}{c_1 + \sigma^2 \cdot c_3}$$

c_1 : Tensidkonzentration an der cmc

c_3 : $(c_0 - c_{cmc})/n$

c_0 : Gesamtkonzentration an Tensid

σ : Breite der Gauß-Verteilung

n : Mittlere Aggregationszahl

R : $1/c_i \cdot k^{-1}$

c_i : Tensidkonzentration am Aggregationsminimum

k : Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante eines Monomeren aus der Mizelle

Der Term R in obiger Gleichung stellt nichts anderes dar, als den "Widerstand", der dem Fluß der mizellbildenden Teilchen in dem engen Rohrteil entgegenwirkt, und so den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet.

Auf eine ausführlichere mathematische Ableitung der Relaxationsgleichung soll an dieser Stelle verzichtet werden, da dies in der Literatur schon geschehen ist (20, 21, 26, 27).

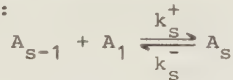
bc) Die schnelle Relaxationszeit τ_1

Während Bildung oder Zerfall ganzer Mizellen relativ langsame Vorgänge sind, erfolgen Umlagerungen zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen den vorliegenden Mizellen und Monomeren schnell. Hierbei bleibt die Anzahl der Mizellen zwangsläufig konstant, so daß gilt:

$$\sum_{\text{III}} A_S = \sum_{\text{III}} \bar{A}_S \text{ und } \sum_{\text{III}} \bar{A}_S \cdot \xi_S = 0$$

Dies ist der Weg "1" in der vorstehenden Abbildung.

Unter der Annahme gaußförmiger Verteilung der Mizellen und bei Vernachlässigung der Oligomeren erhält man für die erwähnten Umlagerungen ebenfalls nur eine Relaxationszeit. Für den schnellen Effekt kann man folgenden Prozeß formulieren:



Bei dem schrittweisen Reaktionsablauf ist die Änderung der Monomerenkonzentration sofort anzugeben. Es gilt:

$$\frac{dA_1}{dt} = \sum_{\text{III}} (-k_S^+ \cdot A_{S-1} \cdot A_1 + k_S^- \cdot A_S)$$

Hieraus folgt nach verschiedenen Rechenoperationen wiederum der mathematisch einfache Ausdruck für die schnelle Relaxationszeit τ_1 :

$$1/\tau_1 = \frac{k^-}{\sigma^2} + \frac{k^-}{n} \cdot \frac{C_0 - \text{cmc}}{\text{cmc}}$$

Die vorkommenden Größen wurden bereits bei der entsprechenden Gleichung für die langsame Relaxationszeit erwähnt.

Es muß weiterhin bei der Berechnung von τ_1 und τ_2 berücksichtigt werden, daß man eine einzige Relaxationszeit nur dann erhält, wenn man ξ_S durch ein einziges ξ_1 ausdrückt. Die zusätzlich auftretenden Relaxationszeiten stellen nur eine geringfügige Störung ohne Beeinflussung des Haupteffekts dar.

C) Darstellung der Tenside

Die für die Messungen verwendeten Lauryl- und Myristylpyridinium-Tenside wurden aus den entsprechenden analysenreinen Chloriden der Firma Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf, gewonnen.

LPTS und MPTS wurden durch Umsetzung der entsprechenden wäßrigen Tensidlösungen mit den Natriumsalzen der dazugehörigen Säuren, ebenfalls in Wasser gelöst, hergestellt. Die bei Zimmertemperatur ausfallenden Verbindungen wurden mit Wasser gewaschen und solange aus H_2O umkristallisiert, bis keine Chloridionen mit Silbernitratlösung mehr nachgewiesen werden konnten.

Die Darstellung der Tenside von Laurylpyridinium- und Myristylpyridinium-Tensiden mit den entsprechenden Gegenionen aliphatischer Sulfonsäuren (Na-Methansulfonat bis Na-Pentansulfonat), aromatischer Sulfonsäuren (Na-Benzolsulfonat und Na-p-Aminobenzolsulfonat) und aromatischer Carbonsäuren (Na-Benzoat und Na-p-Methylbenzoat) gestaltete sich ungleich schwieriger, da diese Tenside aufgrund ihres hohen Löslichkeitsproduktes durch Kristallisation nicht zu synthetisieren waren. Zunächst wurde versucht, diese Tenside nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren zu synthetisieren. Man versetzte eine wäßrige Lösung des Tensidchlorides mit einer äquimolaren Lösung des Silbersalzes der Sulfonsäure. Das ausgefallene Silberchlorid wurde abgesaugt (31). Tenside, nach diesem Verfahren hergestellt, erwiesen sich als ungeeignet, da sie einen hohen Grad an Verunreinigung zeigten. Die für die Messungen verwendeten Tenside mußten analysenrein sein.

Deshalb wurde folgender Syntheseweg eingeschlagen. Zur Herstellung der obengenannten Tenside diente eine Säule, die mit einem stark basischen Anionenaustauscher der Firma Merck, Darmstadt, gefüllt wurde. Der Ionenaustauscher wurde solange mit den entsprechenden Na-Salzen der aliphatischen und aromatischen Säuren beschickt, bis die betreffenden Säureanionen ersetzt waren; anschließend wurde die Säule mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Prüfung der auftretenden Wasserstoffionenkonzentra-

tionsänderung diente ein p_H -Meßgerät. Nach dem Waschvorgang wurde der Ionenaustauscher mit einer genau eingestellten $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung an $LP\text{Cl}$ oder $MP\text{Cl}$ beschickt.

Mit diesen Lösungen konnten durch Elution des mit Säureanionen beladenen Austauschers die entsprechenden Tenside bereits in der richtigen Konzentration erhalten werden.

Da bei der Reaktion

$\text{Säureanion-Austauscher} + MP\text{Cl} \rightleftharpoons MP\text{-Säureanion} + \text{Cl-Austauscher}$
das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt, mußte sehr langsam eluiert werden. Außerdem durfte die Austauscherkapazität nur höchstens bis zu einem Drittel ausgenutzt werden, um einen Durchbruch der Chloridionen in das Eluat zu vermeiden. Laufende Prüfungen mit Silbernitrat stellten sicher, daß die Tensid-Lösungen frei von Chloridionen waren.

Da keine exakten quantitativen Bestimmungsmethoden für die eingesetzten Säureanionen existieren, wurden mehrmals jeweils 10 ml der hergestellten Lösung Trocknungsversuchen unterworfen. Es zeigte sich, daß die getrockneten wasserfreien Salze innerhalb analytischer Fehlergrenzen von 1 % das gleiche Gewicht hatten, wie theoretisch in 10 ml einer $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Tensid-Lösung enthalten sein mußten.

Der Vorteil dieser Synthesemethode liegt also darin, daß man mit Hilfe einer Austauschersäule die Lösungen gleich in der gewünschten Konzentration, völlig stöchiometrisch und frei von Fremdionen erhält.

D) Meßergebnisse

1) Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

a) Messungen an reinen Tensiden

Die folgenden Messungen wurden mit einer Meßbrücke (Wayne-Kerr) durchgeführt. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur diente ein Colora McIII Kleinkryostat. Die Zellkonstante der Leitfähigkeitsmeßzelle wurde durch Messung einer verdünnten NaCl-Lösung ermittelt. Ein Vergleich mit den in der Literatur (32) auf die Einheitszelle bezogenen Werte ergab, daß die verwendete Meßzelle eine Zellkonstante $f = 0,5$ besaß.

An drei Tensiden (MPBuS, LPMB, MPABS), stellvertretend für aliphatische und aromatische Sulfonsäuren sowie für aromatische Carbonsäuren, sollen die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit aufgezeigt werden. Die Tabellen 1, 2 und 3 zeigen die gemessenen Größen. Aus den Abbildungen 1, 2 und 3 wird die cmc als die Konzentration der Tenside am Schnittpunkt der beiden Teilkurven unterschiedlicher Steigung erhalten. In den folgenden Tabellen 4 und 5 sind die cmc-Werte und ihre Temperaturabhängigkeit aller gemessenen Tenside zusammengestellt.

Aus diesen Tabellen ist zu entnehmen, daß die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Tenside verschieden ist. Bei den aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuretensiden fallen die cmc-Werte von 5°C bis 25°C stetig ab. Demgegenüber zeigen die Tenside aromatischer Carbonsäuren ein cmc-Maximum bei 20°C . Die cmc eines Tensides kann also mit zunehmender Temperatur entweder steigen oder fallen.

Tabelle 1: Relative Äquivalentleitfähigkeitswerte einer Konzentrationsreihe von MPBuS

x: rel. spez. Leitfähigkeit ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

A: rel. Äquivalentleitfähigkeit ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)

c_o (mol/l)	25 °C		20 °C		15 °C		10 °C		5 °C	
	x	A	x	A	x	A	x	A	x	A
$5,0 \cdot 10^{-3}$	320,0	64,0	291,5	58,3	259,0	51,8	228,5	45,7	200,5	40,1
4,6 "	310,5	67,5	282,0	61,3	253,0	55,0	224,0	48,7	193,2	42,0
4,2 "	299,5	71,3	272,6	64,9	243,2	57,9	217,6	51,8	188,2	44,8
3,8 "	286,5	75,4	262,2	69,0	231,0	60,8	207,1	54,5	181,6	47,8
3,4 "	276,8	81,4	253,6	74,6	228,1	67,1	204,0	60,0	179,9	52,9
3,0 "	259,8	86,6	239,7	79,9	216,3	72,1	193,5	64,5	168,2	56,4
2,6 "	248,8	95,7	228,3	87,8	205,2	78,9	185,1	71,2	161,5	62,1
2,2 "	236,5	107,5	212,3	96,5	189,4	86,1	165,0	75,0	142,1	64,6
1,8 "	194,6	108,1	175,7	97,6	157,1	87,3	137,1	76,2	117,7	65,4
1,4 "	152,7	109,1	138,2	98,7	123,5	88,2	107,7	76,9	93,2	66,6
1,0 "	110,4	110,4	99,6	99,6	89,2	89,2	78,4	78,4	67,7	67,7
0,6 "	67,2	111,9	60,6	101,0	54,4	90,7	47,8	79,6	41,5	69,1
0,2 "	22,9	114,5	20,7	103,4	18,6	93,1	16,4	81,9	14,3	71,6

Tabelle 3: Relative Äquivalentleitfähigkeitswerte einer Konzentrationsreihe von MPABS

c_0 (mol/l)	χ : rel. spez. Leitfähigkeit ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)											
	Λ : rel. Äquivalentleitfähigkeit ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)											
	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C	15 °C							
	χ	Λ	χ	Λ	χ	Λ	χ	Λ	χ	Λ	χ	Λ
$5,0 \cdot 10^{-3}$	369,5	73,9	343,0	68,6	319,5	63,9	287,5	57,5	262,5	52,5		
4,6 "	358,8	78,0	333,5	72,5	308,2	67,0	280,6	61,0	253,5	55,1		
4,2 "	346,1	82,4	323,0	76,9	297,8	70,9	270,5	64,4	244,6	58,3		
3,8 "	331,7	87,3	310,1	81,6	288,1	75,8	261,4	68,8	236,4	62,2		
3,4 "	323,3	95,1	302,6	89,0	278,8	82,0	255,3	75,1	229,8	67,6		
3,0 "	307,8	102,6	286,2	95,4	263,7	87,9	242,7	80,9	216,9	72,3		
2,6 "	293,5	112,9	274,0	105,4	253,0	97,3	232,0	89,2	205,1	78,9		
2,5 "	290,8	116,3	270,8	108,3	249,0	99,6	229,3	91,7	203,0	81,2		
2,3 "	282,4	122,8	262,2	114,0	242,2	105,3	219,2	95,3	192,5	83,7		
2,1 "	264,6	126,0	243,6	116,0	222,6	106,0	201,2	95,8	176,7	84,1		
1,9 "	240,0	126,3	221,4	116,5	202,4	106,5	182,6	96,1	160,8	84,6		
1,5 "	191,4	127,6	176,3	117,5	161,3	107,5	146,1	97,4	128,4	85,6		
1,1 "	141,9	129,0	130,9	119,0	119,9	109,9	109,0	98,5	95,7	87,0		
0,9 "	116,6	129,6	107,6	119,6	98,4	109,3	89,2	99,1	79,1	87,9		
0,4 "	52,8	132,0	84,8	121,9	44,7	111,6	40,5	101,3	36,0	90,0		

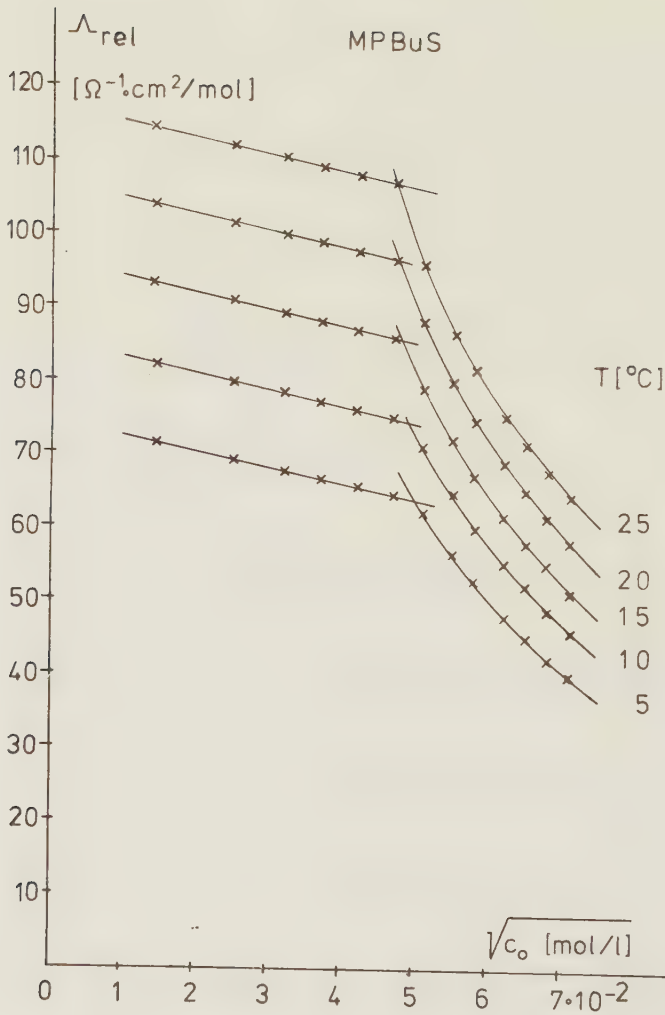


Abbildung 1: MPBuS - Auftragung $\Lambda_{\text{rel}} = f \sqrt{c_o}$

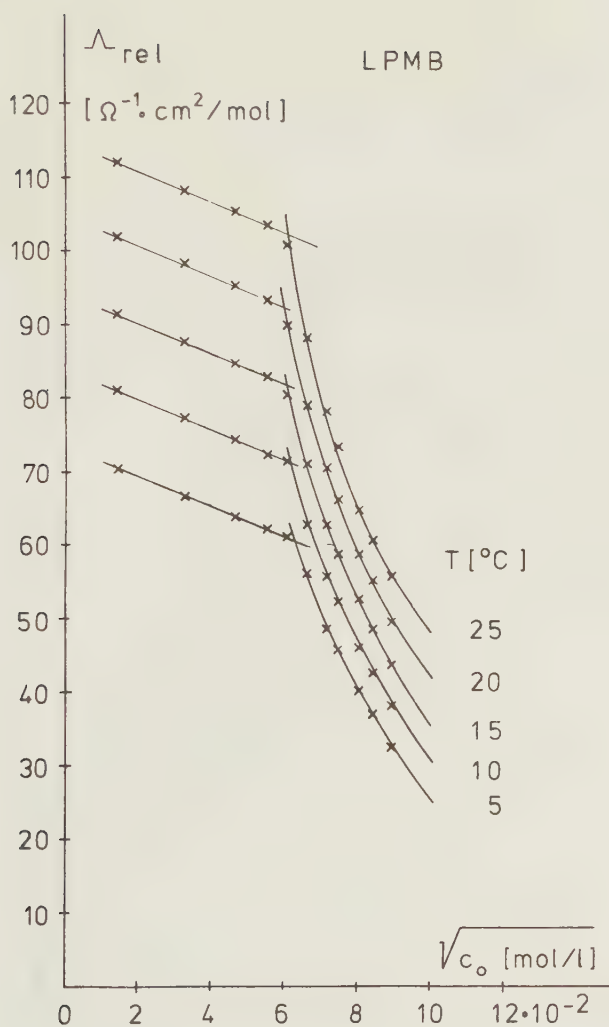


Abbildung 2: LPMB - Auftragung $\Lambda_{rel} = f \sqrt{c_o}$

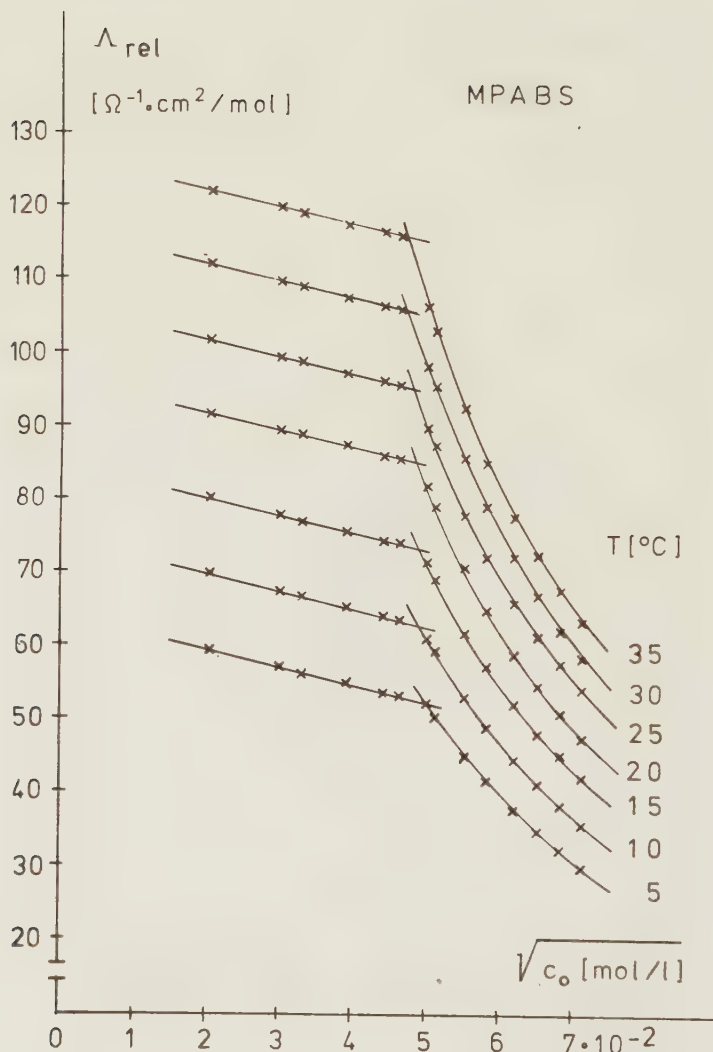


Abbildung 3: MPABS - Auftragung $\Lambda_{rel} = f \sqrt{c_0}$

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der cmc-Werte von LPy⁺- Mizellen mit verschiedenen Gegenionen. cmc-Werte in mol/l

T (°C)	5	10	15	20	25
Gegenion					
CH ₃ SO ₃ ⁻	2,0 • 10 ⁻²	1,95 • 10 ⁻²	1,9 • 10 ⁻²	1,85 • 10 ⁻²	1,8 • 10 ⁻²
C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻	1,75 • 10 ⁻²	1,65 • 10 ⁻²	1,6 • 10 ⁻²	1,6 • 10 ⁻²	1,55 • 10 ⁻²
C ₃ H ₇ SO ₃ ⁻	1,4 • 10 ⁻²	1,35 • 10 ⁻²	1,3 • 10 ⁻²	1,3 • 10 ⁻²	1,25 • 10 ⁻²
C ₄ H ₉ SO ₃ ⁻	10,5 • 10 ⁻³	9,8 • 10 ⁻³	9,6 • 10 ⁻³	9,4 • 10 ⁻³	9,4 • 10 ⁻³
C ₅ H ₁₁ SO ₃ ⁻	6,1 • 10 ⁻³	5,9 • 10 ⁻³	5,8 • 10 ⁻³	5,6 • 10 ⁻³	5,6 • 10 ⁻³
H ₂ N-C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	10,2 • 10 ⁻³	10,0 • 10 ⁻³	9,8 • 10 ⁻³	9,8 • 10 ⁻³	9,8 • 10 ⁻³
C ₆ H ₅ -SO ₃ ⁻	5,1 • 10 ⁻³	4,95 • 10 ⁻³	4,9 • 10 ⁻³	4,85 • 10 ⁻³	4,8 • 10 ⁻³
H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	---	---	---	2,9 • 10 ⁻³	2,9 • 10 ⁻³
C ₆ H ₅ -COO ⁻	5,9 • 10 ⁻³	5,75 • 10 ⁻³	5,65 • 10 ⁻³	5,6 • 10 ⁻³	5,65 • 10 ⁻³
H ₃ C-C ₆ H ₄ -COO ⁻	3,8 • 10 ⁻³	3,7 • 10 ⁻³	3,6 • 10 ⁻³	3,5 • 10 ⁻³	3,6 • 10 ⁻³

Tabelle 5: Temperaturabhängigkeit der cmc-Werte von MPy⁺- Mizellen mit verschiedenen Gegenionen. cmc-Werte in mol/l

T (°C)	5	10	15	20	25
Gegenion					
CH ₃ SO ₃ ⁻	4,8 • 10 ⁻³	4,7 • 10 ⁻³	4,6 • 10 ⁻³	4,55 • 10 ⁻³	4,5 • 10 ⁻³
C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻	4,15 • 10 ⁻³	4,1 • 10 ⁻³	4,0 • 10 ⁻³	3,95 • 10 ⁻³	3,85 • 10 ⁻³
C ₃ H ₇ SO ₃ ⁻	3,2 • 10 ⁻³	3,1 • 10 ⁻³	3,05 • 10 ⁻³	3,0 • 10 ⁻³	2,9 • 10 ⁻³
C ₄ H ₉ SO ₃ ⁻	2,45 • 10 ⁻³	2,4 • 10 ⁻³	2,3 • 10 ⁻³	2,25 • 10 ⁻³	2,2 • 10 ⁻³
C ₅ H ₁₁ SO ₃ ⁻	1,6 • 10 ⁻³	1,55 • 10 ⁻³	1,5 • 10 ⁻³	1,45 • 10 ⁻³	1,4 • 10 ⁻³
H ₂ N-C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	2,45 • 10 ⁻³	2,4 • 10 ⁻³	2,4 • 10 ⁻³	2,35 • 10 ⁻³	2,3 • 10 ⁻³
C ₆ H ₅ -SO ₃ ⁻	1,1 • 10 ⁻³	1,0 • 10 ⁻³	1,0 • 10 ⁻³	1,0 • 10 ⁻³	1,1 • 10 ⁻³
H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	---	---	---	---	8,5 • 10 ⁻⁴ (35 °C)
C ₆ H ₅ -COO ⁻	1,6 • 10 ⁻³	1,49 • 10 ⁻³	1,43 • 10 ⁻³	1,4 • 10 ⁻³	1,43 • 10 ⁻³
H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	1,0 • 10 ⁻³	0,9 • 10 ⁻³	0,85 • 10 ⁻³	0,85 • 10 ⁻³	0,9 • 10 ⁻³

b) Messungen bei Salzzugabe

Die folgenden Messungen wurden mit den Lauryl- und Myristylpyridinium-Mizellen ausgeführt, deren Gegenionen aliphatische Sulfonsäureanionen waren (Methansulfonat bis Butansulfonat). Als Ausgangspunkt dienten die reinen Tenside, die mit einer variierenden Konzentration des Gegenionen-Natriumsalzes versetzt wurden.

Es wurden Messungen durchgeführt, bei denen die zugesetzte Salzkonzentration konstant blieb, jedoch die der Tenside variiert wurde. Man erhielt verschiedene cmc-Werte die abhängig von der Gegenionenkonzentration waren. Die gemessenen cmc Werte sind für $T = 25^{\circ}\text{C}$ in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Auftragung der cmc-Werte zeigt Abbildung 4.

Tabelle 6: cmc-Werte von LPy⁺- und MPy⁺- Mizellen bei variierender Gegenionenkonzentration. T = 25 (°C)

Gegenion	Salz	LPy ⁺	
		c ₀ (Salz) (mol/l)	cmc (mol/l)
MS ⁻	-	-	1,8 • 10 ⁻²
ÄS ⁻	-	-	1,55 • 10 ⁻²
"	NaÄS	5,0 • 10 ⁻³	1,3 • 10 ⁻²
"	"	1,0 • 10 ⁻²	1,15 • 10 ⁻²
"	"	2,0 • 10 ⁻²	0,9 • 10 ⁻²
PrS ⁻	-	-	1,25 • 10 ⁻²
"	NaPrS	5,0 • 10 ⁻³	1,1 • 10 ⁻²
"	"	1,0 • 10 ⁻²	0,9 • 10 ⁻²
BuS ⁻	-	-	9,4 • 10 ⁻³
"	NaBuS	1,0 • 10 ⁻²	6,5 • 10 ⁻³
"	"	2,0 • 10 ⁻²	4,8 • 10 ⁻³
		MPy ⁺	
MS ⁻	-	-	4,5 • 10 ⁻³
ÄS ⁻	-	-	3,85 • 10 ⁻³
"	NaÄS	5,0 • 10 ⁻³	2,4 • 10 ⁻³
"	"	1,0 • 10 ⁻²	1,75 • 10 ⁻³
PrS ⁻	-	-	2,9 • 10 ⁻³
"	NaPrS	1,0 • 10 ⁻³	2,55 • 10 ⁻³
"	"	2,0 • 10 ⁻³	2,3 • 10 ⁻³
BuS ⁻	-	-	2,2 • 10 ⁻³
"	NaBuS	1,0 • 10 ⁻³	1,86 • 10 ⁻³
"	"	2,5 • 10 ⁻³	1,5 • 10 ⁻³

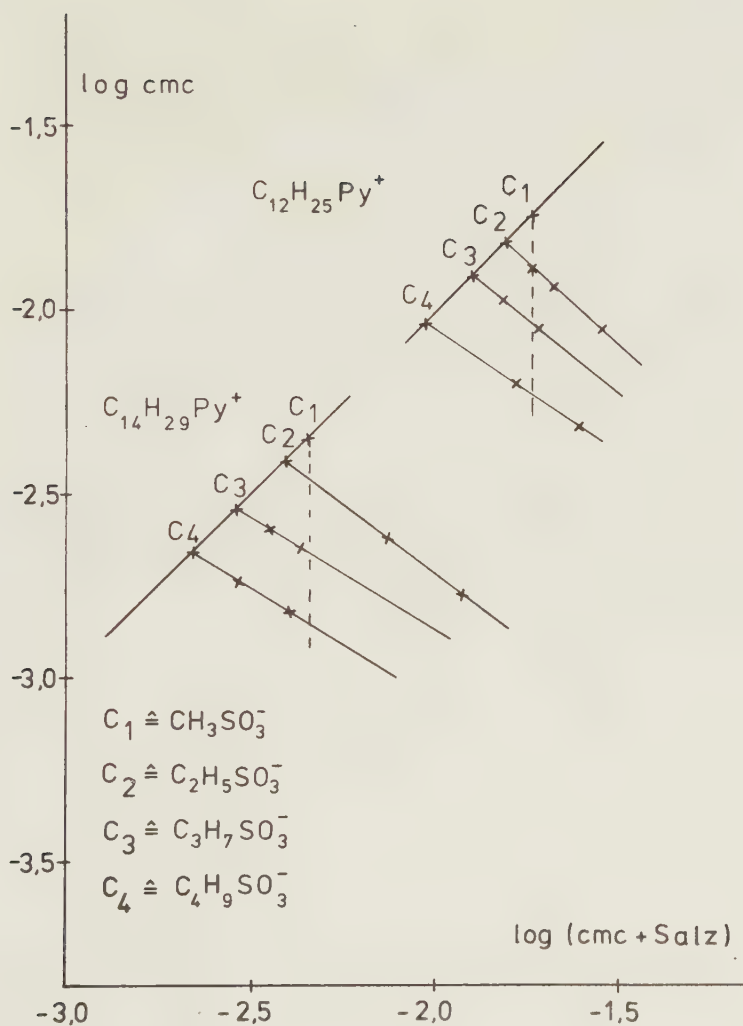


Abbildung 4: Auftragung log cmc gegen log (cmc + Salz) für LPy^+ - und MPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

2) Kinetische Messungen

Wie eingangs schon erwähnt, wurden die kinetischen Messungen mit Hilfe einer Drucksprungapparatur und eines Stoßwellenrohres durchgeführt. Auf eine ausführliche Beschreibung dieser Apparaturen soll hier verzichtet werden, da dies in der Literatur schon mehrfach geschehen ist (33, 34, 35). Erwähnt seien hier nur die Zeitintervalle, die mit den beiden Apparaturen gemessen werden können.

Die Drucksprungapparatur ist für Relaxationseffekte im Bereich von 400 μ s bis hin zu etwa 1 Sekunde, bei großen Relaxationsamplituden auch darüber, geeignet. Effekte von 2 μ s bis hin zu 800 μ s können mit dem Stoßwellenrohr gemessen werden.

Die durchgeführten Experimente ergaben bei den untersuchten Tensiden zwei gut unterscheidbare Relaxationszeiten, τ_1 und τ_2 , die um Größenordnungen auseinanderlagen. Meistens wurden die τ_1 -Werte mit Hilfe des Stoßwellenrohres, die τ_2 -Werte mit der Drucksprungapparatur ermittelt.

a) Relaxationszeit τ_1

Die schnelle Relaxationszeit τ_1 konnte bei den Tensiden LPPeS, LPBS, LPB, LPMB, MPMS, MPÄS, MPPrS, MPBuS, MPPeS, MPABS, MPBS, MPB und MPMB gemessen werden. Die erhaltenen Relaxationszeiten sind in den Tabellen 7, 8, 9 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Relaxationszeit τ_1 für das Tensid LPMB

Gegenion	LPy ⁺		
	τ_1 - Werte (μ s)		
	T (°C)	5	10
	c ₀ (mol/l)		
MB ⁻	4,0 x10 ⁻³	25,0	18,0
	4,5 "	20,0	14,5
	5,0 "	15,0	10,0
	5,5 "	10,0	8,0
	6,0 "	7,5	---
	6,5 "	6,0	---

Tabelle 8: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_1 für MPy^+ - Mizellen mit verschiedenen aliphatischen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	<u>MPy^+</u>				
		τ_1 -Werte (μs)				
		5	10	15	20	25
	c_0 (mol/l)					
CH_3SO_3^-	5,0 $\cdot 10^{-3}$	24,5	16,0	11,5	---	---
	5,2 "	22,5	15,5	11,0	---	---
	5,5 "	20,0	14,0	10,0	---	---
	6,0 "	18,0	12,5	8,5	---	---
	6,5 "	15,5	10,5	7,5	---	---
	7,0 "	13,0	9,0	6,7	---	---
	7,5 "	11,5	8,0	5,8	---	---
	8,0 "	9,5	7,0	5,0	---	---
	8,5 "	8,5	6,0	4,5	---	---
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$	4,2 $\cdot 10^{-3}$	30,0	20,5	15,5	---	---
	4,4 "	28,5	20,0	14,3	---	---
	4,6 "	26,5	18,5	12,5	---	---
	5,0 "	23,5	16,0	11,5	---	---
	5,5 "	20,0	14,0	9,5	---	---
	6,0 "	18,0	12,5	8,4	---	---
	6,5 "	16,3	11,3	7,3	---	---
	7,0 "	13,5	9,5	6,5	---	---
	7,5 "	11,0	8,0	5,5	---	---
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3^-$	3,3 $\cdot 10^{-3}$	41,5	30,0	20,0	14,5	---
	3,5 "	40,0	26,0	18,5	12,5	---
	3,75 "	37,5	24,5	17,5	11,5	---
	4,0 "	34,5	22,0	15,0	10,5	---
	4,5 "	28,0	19,0	12,5	9,0	---
	5,0 "	24,0	16,0	11,0	7,5	---
	5,5 "	21,0	14,0	9,5	7,0	---
	6,0 "	18,0	12,6	8,5	6,0	---

Fortsetzung Tabelle 8:

Gegenion	T (°C)	<u>MPy⁺</u>				
		τ_1 -Werte (μ s)				
		5	10	15	20	25
	c_0 (mol/l)					
$C_4H_9SO_3^-$	2,5 • 10 ⁻³	58,0	40,0	30,0	22,0	15,0
	2,8 "	50,0	35,0	26,0	19,0	13,0
	3,0 "	47,5	30,0	24,0	17,5	11,5
	3,5 "	38,0	25,0	18,5	14,5	9,5
	4,0 "	35,0	21,0	15,0	11,5	8,0
	4,5 "	30,0	18,5	13,0	9,0	6,0
	5,0 "	25,0	14,0	10,0	7,5	5,0
	5,5 "	22,0	12,5	8,7	6,0	4,0
$C_5H_{11}SO_3^-$	1,7 • 10 ⁻³	90,0	57,5	45,0	30,0	23,0
	2,0 "	80,0	55,0	40,0	27,5	21,6
	2,5 "	62,5	45,0	34,5	25,0	18,0
	3,0 "	50,5	33,0	24,8	19,0	12,7
	3,5 "	40,0	27,5	20,0	15,5	10,0
	4,0 "	37,5	22,7	17,0	12,5	8,5
	4,5 "	30,0	20,0	14,0	9,5	6,5
	5,0 "	26,3	15,7	11,0	7,6	5,5

Tabelle 9: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_1 für MPy⁺- Mizellen mit verschiedenen aromatischen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	<u>MPy⁺</u>				
		τ_1 -Werte (µs)				
		5	10	15	20	25
	c_o (mol/l)					
ABS ⁻	2,6 • 10 ⁻³	60,0	40,0	28,5	20,0	15,5
	2,8 "	50,0	37,5	25,0	18,0	14,5
	3,0 "	48,7	32,5	22,5	16,5	12,5
	3,5 "	40,0	25,5	19,0	14,0	9,5
	4,0 "	31,0	21,7	16,0	11,5	9,0
	4,5 "	27,5	18,5	13,5	9,5	7,5
	5,0 "	23,8	15,3	12,0	8,0	6,0
BS ⁻	1,23 • 10 ⁻³	100,0	75,0	51,0	35,0	25,0
	1,5 "	81,0	63,0	43,0	31,5	22,0
	2,1 "	66,5	46,0	33,0	23,0	16,6
	2,45 "	59,0	40,0	30,5	21,0	14,5
	3,0 "	48,0	33,5	25,0	17,5	12,0
	3,5 "	43,0	30,0	20,0	15,0	10,5
	T (°C)	15	20	25	30	35
	c_o (mol/l)					
TS ⁻	0,9 • 10 ⁻⁴	130,0	100,0	73,3	53,2	---
	1,0 "	---	90,0	65,0	43,0	36,3
	1,5 "	72,3	66,0	50,0	34,0	29,2
	2,0 "	60,0	50,0	40,0	29,0	23,5
	3,0 "	---	---	---	20,3	15,3

Fortsetzung Tabelle 9:

Gegenion	T (°C)	<u>MPy⁺</u>				
		τ_1 -Werte (μ s)				
		5	10	15	20	25
	c_O (mol/l)					
B ⁻	1,6 • 10 ⁻³	150,0	105,0	78,0	54,0	42,0
	2,0 "	103,0	83,7	60,0	43,3	30,0
	3,0 "	61,6	47,6	36,6	26,6	20,0
	4,0 "	53,3	40,0	30,0	20,0	---
	5,0 "	---	27,7	20,0	14,1	9,7
MB ⁻	1,0 • 10 ⁻³	---	---	100,0	65,0	50,0
	1,1 "	---	140,0	100,0	65,0	47,5
	1,3 "	190,0	123,0	80,0	60,0	43,3
	1,5 "	160,0	108,0	85,0	57,5	41,3
	2,0 "	116,7	91,7	60,0	45,0	32,5
	2,5 "	105,0	70,0	50,0	38,0	26,0
	3,0 "	78,3	57,0	40,0	28,0	20,0
	3,5 "	66,3	44,3	32,7	24,7	17,7
	4,0 "	53,7	40,0	30,0	20,0	14,0

In den entsprechenden Abbildungen 5 bis 15 wurden die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationszeit gegen die Totalkonzentration an Tensid aufgetragen. Man erkennt aus den graphischen Darstellungen, daß alle für $1/\tau_1$ gegen c_0 erhaltenen Kurven einen ähnlichen Verlauf zeigen, obwohl die Gegenionen aus verschiedenen chemischen Substanzklassen stammen. Bei konstanter Temperatur nehmen die $1/\tau_2$ - Werte bei steigender Gesamtkonzentration c_0 stark zu. Diese Abhängigkeit ist über Teilbereiche der Konzentration als linear zu bezeichnen, insgesamt ergibt sich aber für alle Temperaturen und alle untersuchten Tenside eine leichte konkave Krümmung der Kurven $1/\tau_1$ gegen c_0 .

Weiterhin zeigen die Messungen, daß alle Tenside der aliphatischen Sulfonsäuren bei gleicher Gesamtkonzentration ($c_0 > \text{cmc}$) ähnliche Relaxationszeiten besitzen. Dies soll Abbildung 16 verdeutlichen.

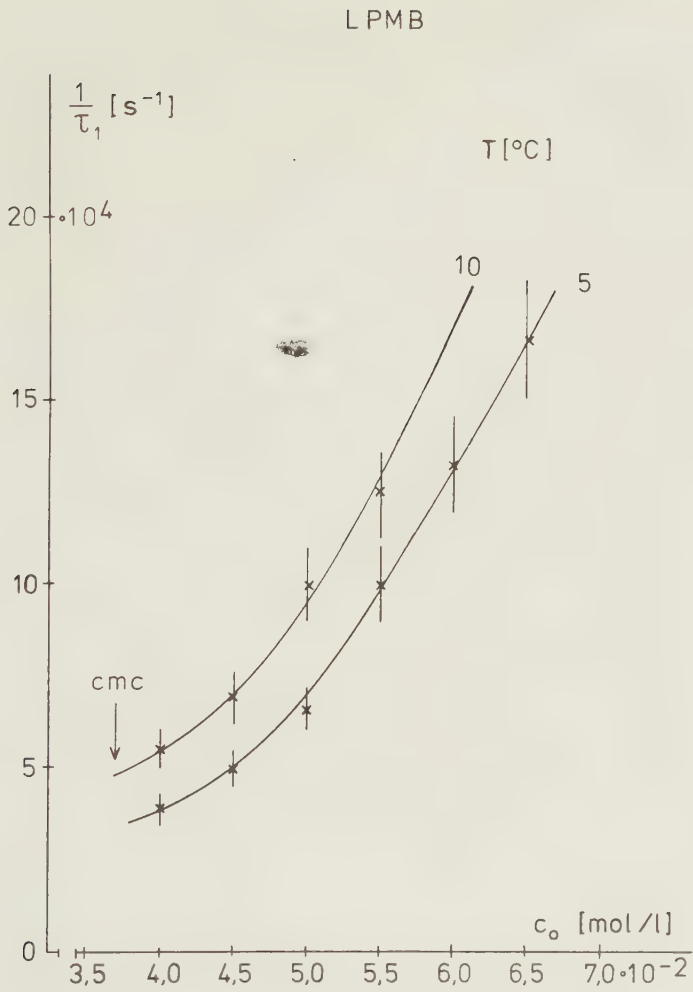


Abbildung 5: LPMB - Auftragung $1/\tau_1 [\text{s}^{-1}] = f(c_o [\text{mol/l}])$

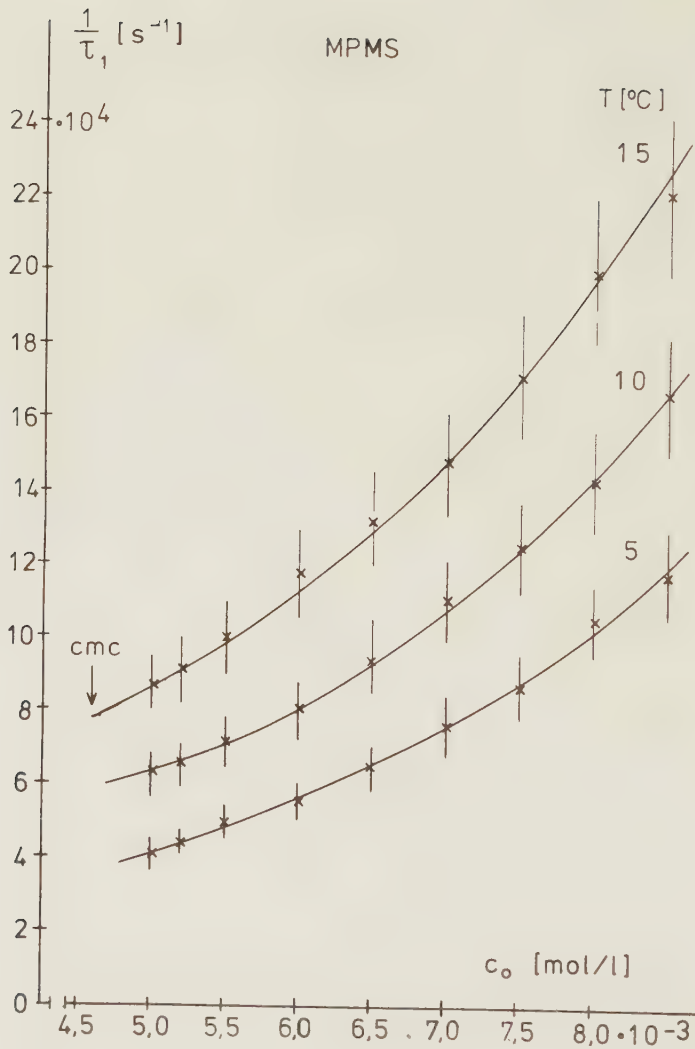


Abbildung 6: MPMS - Auftragung $1/\tau_1 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

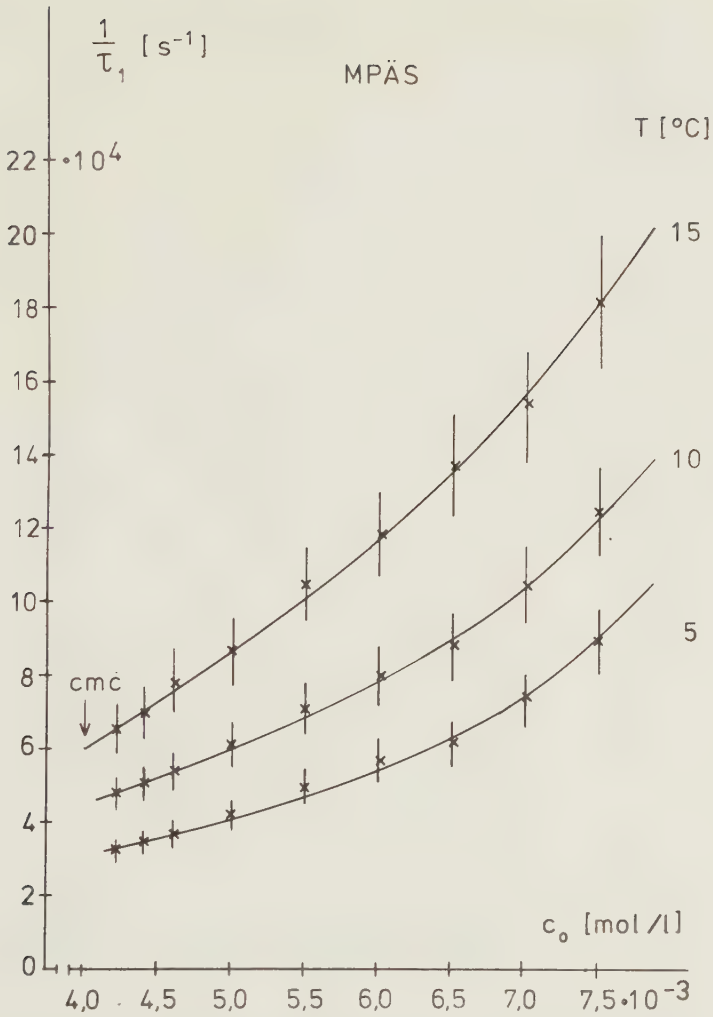


Abbildung 7: MPÄS - Auftragung $1/\tau_1 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

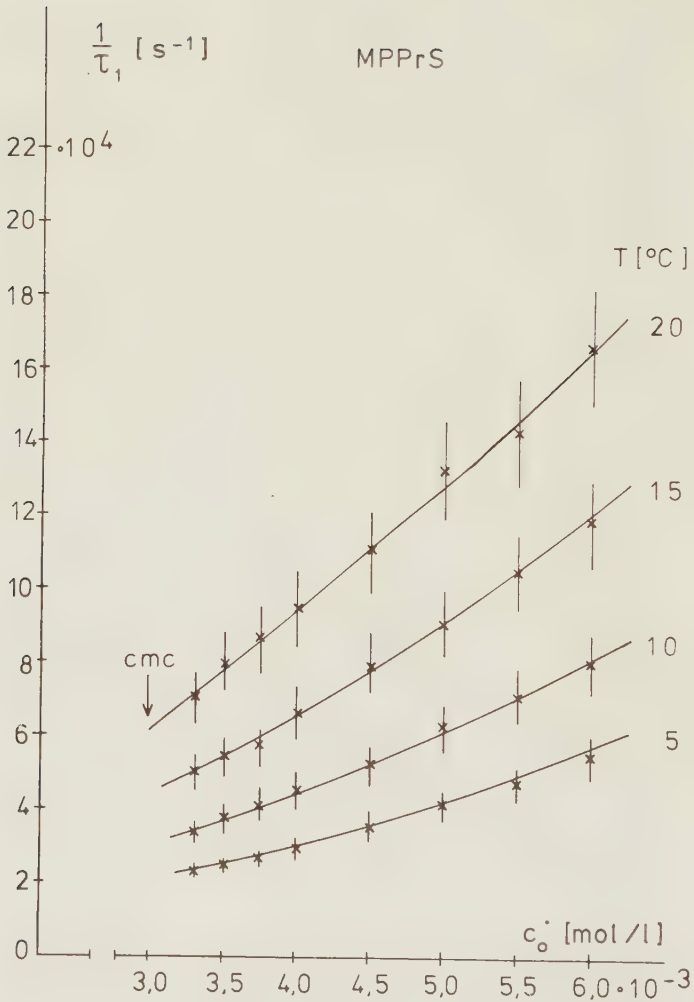


Abbildung 8: MPPrS - Auftragung $1/\tau_1 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

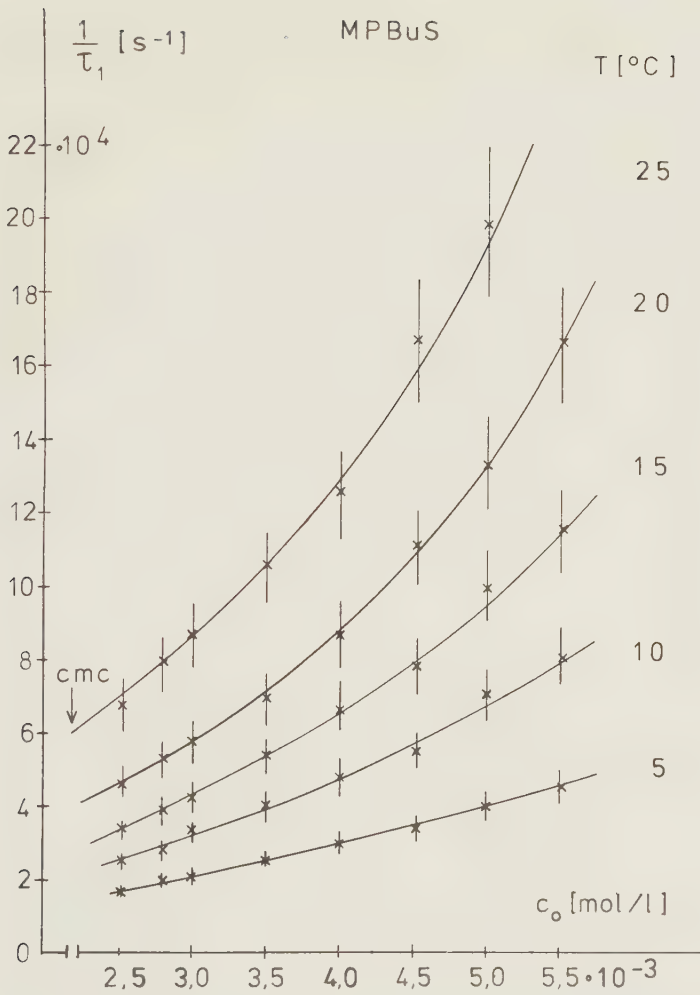


Abbildung 9: MPBuS - Auftragung $1/\tau_1 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

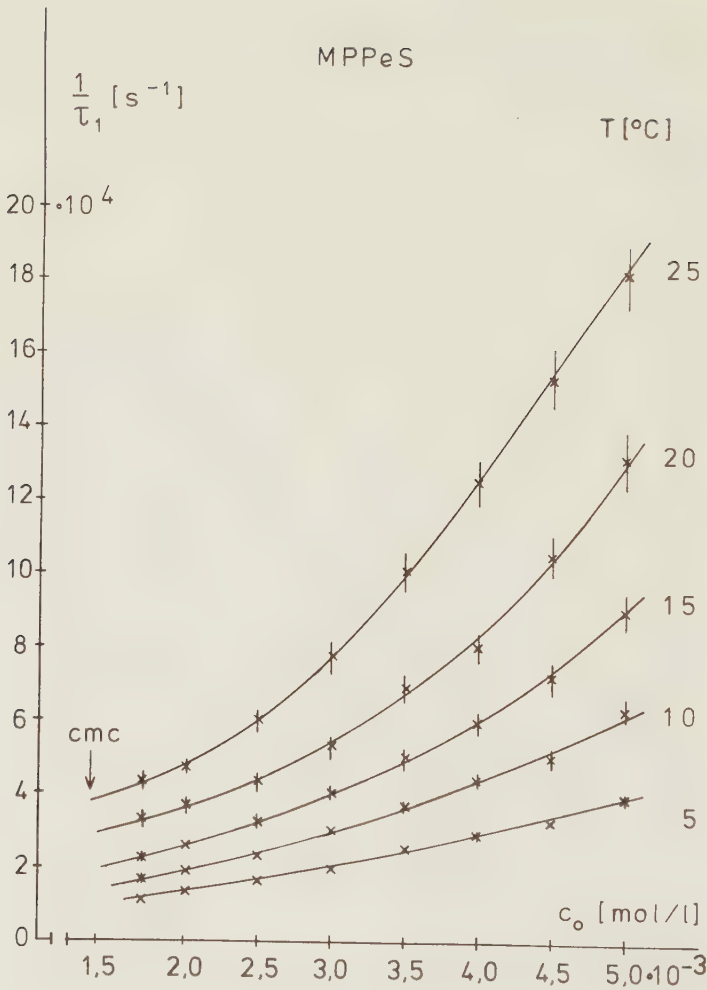


Abbildung 10: MPPeS - Auftragung $\frac{1}{\tau_1} [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

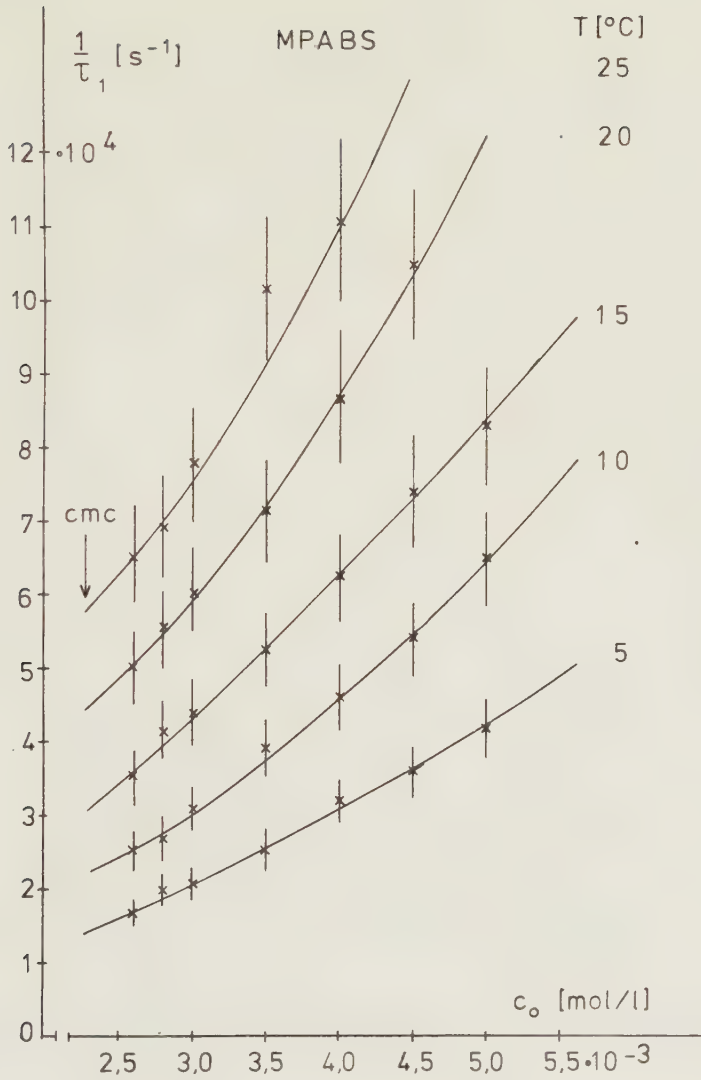


Abbildung 11: MPABS - Auftragung $1/\tau_1 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

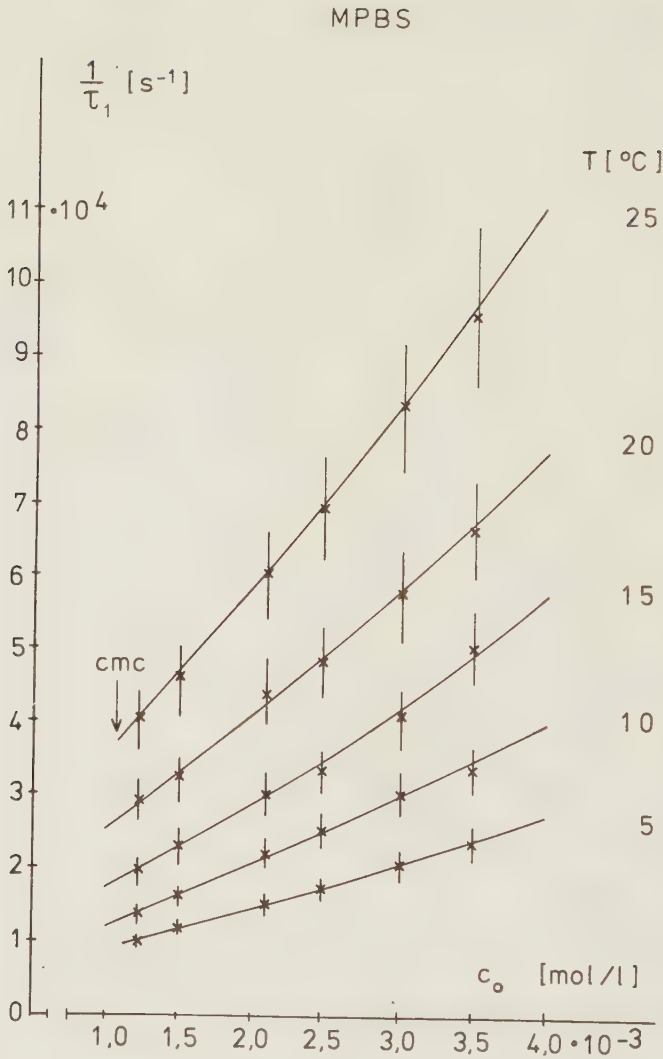


Abbildung 12: MPBS - Auftragung $1/\tau_1 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

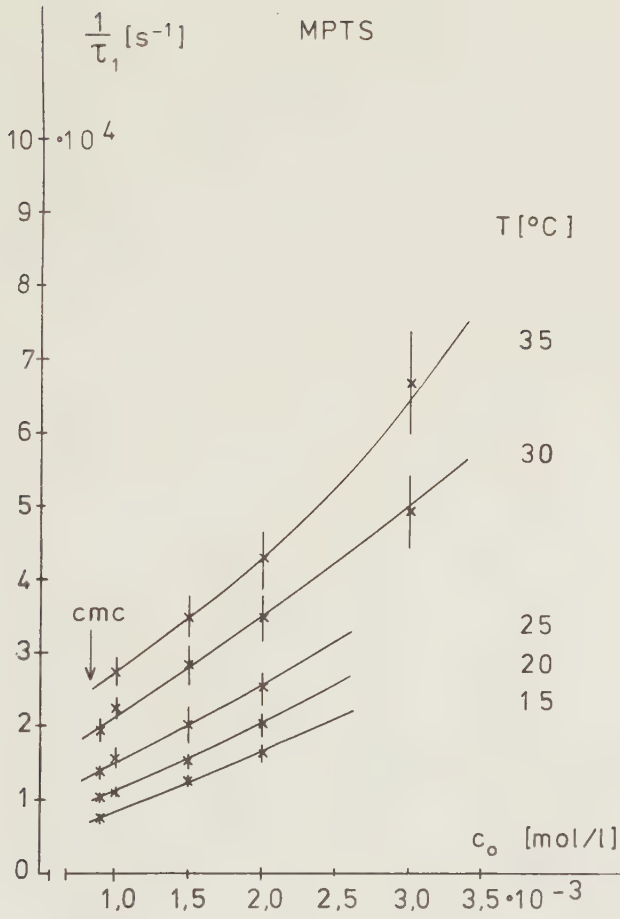


Abbildung 13: MPTS - Auftragung $1/\tau_1 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

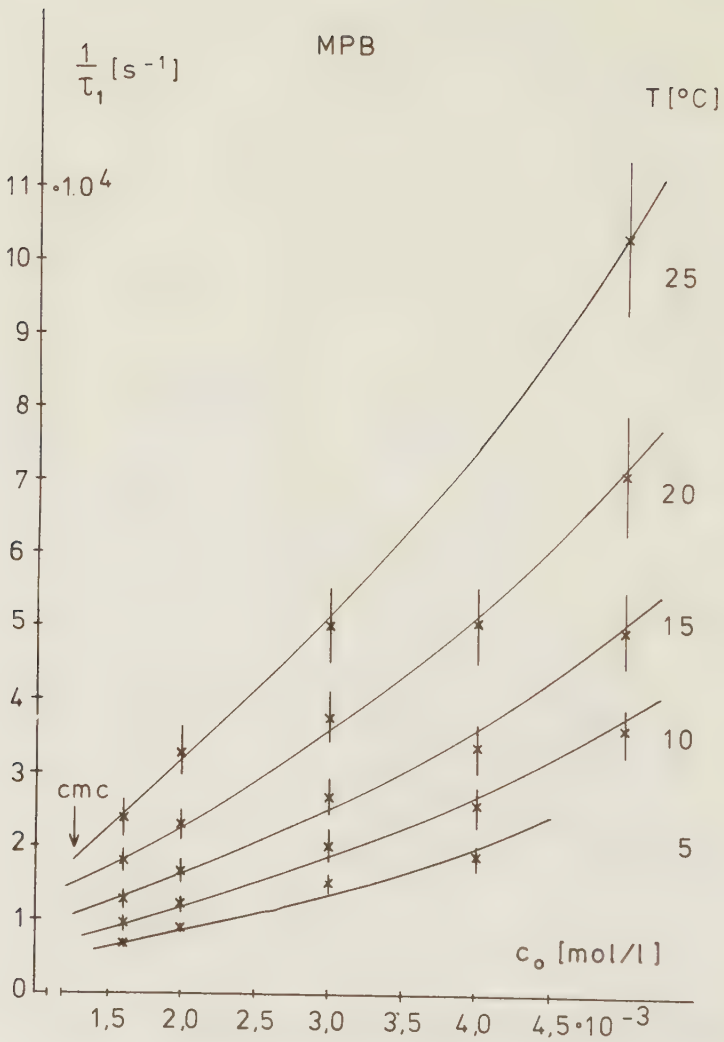


Abbildung 14: MPB - Auftragung $1/\tau_1 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

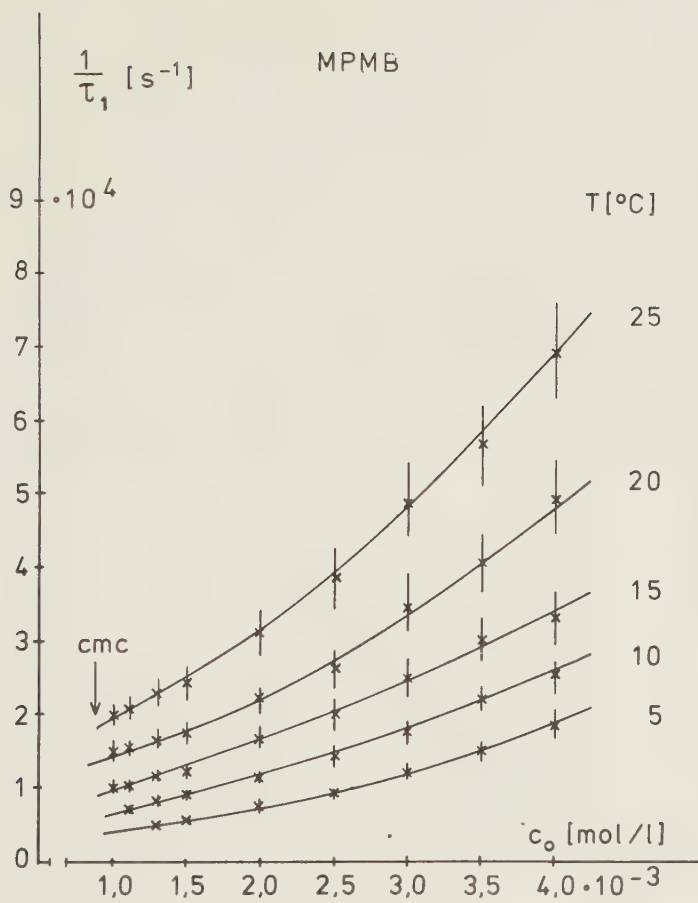


Abbildung 15: MPMB - Auftragung $1/\tau_1 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

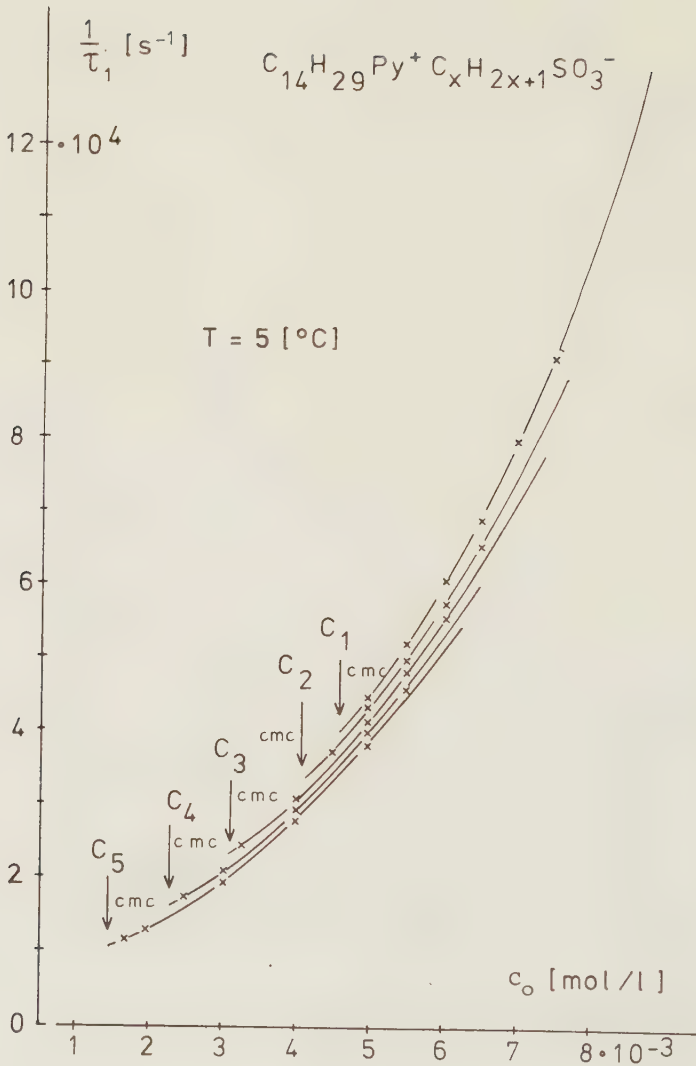


Abbildung 16: Auftragung $1/\tau_1 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$ der MPy⁺-Mizellen mit den Gegenionen der aliphatischen Sulfonsäuren

b) Relaxationszeit τ_2

Die langsame Relaxationszeit τ_2 konnte bei folgenden Tensiden gemessen werden: LPMS, LPÄS, LPPrS, LPBuS, LPPeS, LPABS, LPBS, LPTS, LPB, LPMB, MPMS, MPÄS, MPPrS, MPBuS und MPABS.

Die gemessenen Relaxationszeiten sind in den Tabellen 10-12 zusammengefaßt. In den entsprechenden Abbildungen 17-31 wurde die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationszeiten gegen die Totalkonzentration c_0 aufgetragen.

Die Messung der langsamen Relaxationszeiten von MPPeS, MPBS, MPTS, MPB, MPMB war nicht möglich, da die Zeiten im Sekundenbereich lagen. Damit gelangte man an die Meßgrenze der Drucksprungapparatur, da infolge der Temperaturschwankungen des Thermostaten sich die Leitfähigkeit der Systeme langsam periodisch änderte. Dieser Effekt überlagert Relaxationszeiten im Sekundenbereich und macht damit vor allem bei kleinen Effekten deren Bestimmung unmöglich.

Tabelle 10: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 für LPy^+ - Mizellen mit verschiedenen aliphatischen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	<u>LPy^+</u>				
		τ_2 -Werte (μs)				
		5	10	15	20	25
	c_0 (mol/l)					
CH_3SO_3^-	2,1 $\bullet 10^{-2}$	29,0	11,5	---	---	---
	2,3 "	26,5	10,5	---	---	---
	2,5 "	25,5	10,3	---	---	---
	3,0 "	24,5	10,0	---	---	---
	3,5 "	24,0	10,3	---	---	---
	4,0 "	25,5	10,3	---	---	---
	5,0 "	26,5	10,5	---	---	---
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$	1,8 $\bullet 10^{-2}$	---	44,5	17,0	8,5	---
	1,9 "	83,5	36,0	16,0	7,8	---
	2,0 "	80,0	33,3	15,3	6,5	---
	2,2 "	73,0	31,7	15,0	6,0	---
	2,5 "	72,5	30,0	14,5	6,0	---
	2,7 "	71,5	29,5	14,8	---	---
	3,0 "	71,0	29,0	15,0	---	---
	3,5 "	76,5	31,0	15,5	---	---
	3,75 "	76,0	31,0	15,5	---	---
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3^-$	1,4 $\bullet 10^{-2}$	---	---	200,0	97,0	45,0
	1,5 "	950,0	410,0	180,0	90,0	43,0
	1,6 "	775,0	375,0	165,0	85,0	38,0
	1,7 "	700,0	350,0	155,0	83,0	40,0
	1,8 "	700,0	360,0	160,0	84,0	---
	2,0 "	750,0	360,0	160,0	84,0	---
	2,25 "	790,0	370,0	167,0	---	---
	2,5 "	800,0	400,0	---	---	---

Fortsetzung Tabelle 10:

Gegenion	T (°C)	<u>LPy⁺</u>				
		τ_2 -Werte (ms)				
		5	10	15	20	25
	c_o (mol/l)					
$C_4H_9SO_3^-$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	---	14,3	6,0	2,5	1,2
	1,1 "	19,0	6,8	3,3	1,7	0,9
	1,25 "	12,3	5,0	2,4	1,4	0,75
	1,5 "	12,5	5,1	2,5	1,4	0,75
	1,75 "	13,0	5,3	2,5	1,5	0,8
	2,0 "	14,0	5,9	2,7	1,6	0,85
	2,25 "	15,0	6,5	2,9	1,7	0,9
	2,5 "	16,0	6,6	3,3	1,8	---
$C_5H_{11}SO_3^-$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	---	153,5	56,3	29,7	13,5
	6,5 "	295,0	121,6	48,7	25,5	11,0
	7,0 "	215,0	78,3	31,3	16,3	8,8
	7,5 "	145,0	52,3	23,0	11,9	6,3
	8,0 "	77,5	32,3	15,3	8,8	5,0
	9,0 "	31,3	14,9	8,3	5,2	3,1
	10,0 "	15,4	8,5	4,9	3,2	2,2
	11,0 "	10,0	6,0	3,7	2,3	1,4
	12,5 "	6,5	4,0	2,5	1,6	1,2

Tabelle 11: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 für LPy^+ - Mizellen mit verschiedenen aromatischen Gegenionen

Gegenion	T ($^{\circ}\text{C}$)	LPy^+				
		τ_2 -Werte (ms)				
		5	10	15	20	25
	c_0 (mol/l)					
ABS^-	$1,0 \cdot 10^{-2}$	34,0	17,8	5,5	1,7	1,1
	1,1 "	28,0	10,0	4,0	1,5	0,9
	1,2 "	20,0	6,8	3,3	1,4	0,7
	1,3 "	20,0	6,5	3,0	1,2	0,6
	1,5 "	16,7	5,8	2,6	1,2	0,6
	2,1 "	17,0	5,0	2,2	1,0	0,55
	2,6 "	18,0	5,3	2,3	1,1	0,6
	3,1 "	20,0	5,6	2,5	1,2	0,7
	4,1 "	38,1	---	3,3	1,7	1,0
BS^-	$5,12 \cdot 10^{-3}$	---	193,0	110,0	68,5	54,2
	5,31 "	180,0	120,6	78,8	48,0	32,2
	5,69 "	66,8	50,4	32,3	21,3	16,3
	6,07 "	34,8	24,5	17,4	14,0	11,0
	6,83 "	18,2	13,3	9,7	7,7	6,3
	7,21 "	11,9	9,5	7,1	5,6	4,7
	7,58 "	9,6	7,8	6,0	4,4	3,4
	7,96 "	8,0	5,6	4,3	3,5	3,0
	9,48 "	3,6	2,6	2,2	1,8	1,5
TS^-	11,38 "	1,8	1,5	1,2	1,0	0,85
	$3,2 \cdot 10^{-3}$	305,0	220,0	143,3	108,9	90,0
	3,3 "	176,0	97,5	70,0	58,7	51,0
	3,6 "	27,3	16,0	13,0	8,7	8,9
	4,0 "	9,4	6,1	4,3	3,0	2,4
	4,5 "	5,4	3,5	2,5	1,6	1,2
	5,0 "	3,7	2,5	1,6	1,1	0,9
	5,5 "	2,7	1,7	1,1	0,8	0,6

Fortsetzung Tabelle 11:

Gegenion	T (°C)	$\frac{LPy^+}{\tau_2\text{-Werte (ms)}}$				
		5	10	15	20	25
	c_o (mol/l)					
B ⁻	6,0 • 10 ⁻³	---	240,0	120,0	57,0	28,6
	6,2 "	500,0	220,0	115,0	54,0	25,5
	6,5 "	475,0	205,0	100,0	49,0	23,5
	7,0 "	300,0	140,0	60,0	34,3	18,0
	7,5 "	180,0	100,0	51,0	30,0	15,5
	8,5 "	85,0	50,0	30,7	18,7	11,0
	9,0 "	52,5	35,5	22,0	14,5	8,8
	10,0 "	30,0	19,5	14,2	10,0	6,5
	11,0 "	20,0	14,5	10,5	7,0	5,0
	12,0 "	14,0	10,0	7,5	5,5	4,0
MB ⁻	3,8 • 10 ⁻³	---	450,0	220,0	132,5	82,5
	4,0 "	390,0	225,0	105,0	69,0	35,0
	4,2 "	250,0	105,0	54,5	35,3	18,3
	4,5 "	100,0	51,5	29,0	16,5	9,0
	5,0 "	47,5	27,5	14,3	9,0	4,3
	5,5 "	27,5	18,0	9,0	5,5	2,8
	6,0 "	20,0	12,5	6,5	3,8	2,0
	7,0 "	12,0	7,5	4,0	2,3	1,3

Tabelle 12: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 von MPy^+ - Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	MPy^+ τ_2 -Werte (ms)				
		5	10	15	20	25
	c_o (mol/l)					
CH_3SO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-3}$	---	1,0	0,550	0,275	0,130
	5,0 "	2,0	0,970	0,500	0,260	0,125
	5,2 "	2,0	0,930	0,470	0,245	0,110
	5,4 "	1,8	0,925	0,460	0,250	0,105
	5,7 "	1,7	0,910	0,450	0,230	0,100
	6,0 "	1,6	0,875	0,400	0,225	0,095
	6,5 "	1,8	0,910	0,415	0,225	0,100
	7,0 "	2,0	0,920	0,485	0,250	---
	7,5 "	2,0	0,970	0,500	0,255	---
	8,0 "	2,1	1,0	0,500	0,270	---
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	---	5,0	2,1	1,4	0,600
	4,4 "	11,0	4,7	2,0	1,4	0,580
	5,0 "	10,4	4,6	2,0	1,2	0,500
	5,5 "	10,0	4,5	2,1	1,1	0,500
	6,0 "	10,0	4,8	2,1	1,2	0,550
	6,5 "	10,5	5,1	2,3	1,3	0,600
	7,0 "	10,8	5,5	2,5	1,4	0,650
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3^-$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	---	62,5	33,5	14,5	7,1
	3,5 "	140,0	55,0	30,0	13,3	6,3
	3,75 "	135,0	50,0	28,0	12,5	5,5
	4,0 "	125,0	50,0	27,5	11,5	5,2
	4,5 "	137,5	51,5	28,5	12,0	5,3
	5,0 "	145,0	55,0	30,0	12,5	6,0
	5,5 "	145,0	55,0	32,0	14,0	6,0
	6,0 "	180,0	65,0	35,5	13,5	7,0

Fortsetzung Tabelle 12:

		<u>MPy⁺</u>				
		τ_2 -Werte (ms)				
Gegenion	T (°C)	5	10	15	20	25
	c _O (mol/l)					
C ₄ H ₉ SO ₃ ⁻	2,5 • 10 ⁻³	---	1350,0	450,0	182,5	90,0
	3,0 "	3000,0	1300,0	445,0	180,0	88,3
	3,4 "	2950,0	1300,0	453,3	173,3	87,5
	3,8 "	3100,0	1225,0	445,0	175,0	87,5
	4,0 "	3000,0	1300,0	450,0	183,3	87,5
	4,5 "	3000,0	1316,0	455,0	180,0	90,0
	5,0 "	3000,0	1280,0	450,0	180,0	92,5
	T (°C)	15	20	25	30	35
	c _O (mol/l)					
ABS ⁻	2,4 • 10 ⁻³	1000,0	323,0	125,0	59,0	23,3
	2,5 "	966,6	346,0	108,3	41,6	17,5
	2,6 "	823,3	285,0	98,0	35,7	14,1
	3,0 "	786,6	281,2	91,0	32,9	12,5
	3,4 "	810,0	276,6	93,0	33,6	13,4
	3,8 "	777,0	270,0	93,3	36,3	13,6
	4,2 "	816,0	303,0	96,0	38,0	14,7
	4,6 "	760,0	293,3	98,7	40,0	16,0
	5,0 "	---	286,0	111,0	41,8	17,5

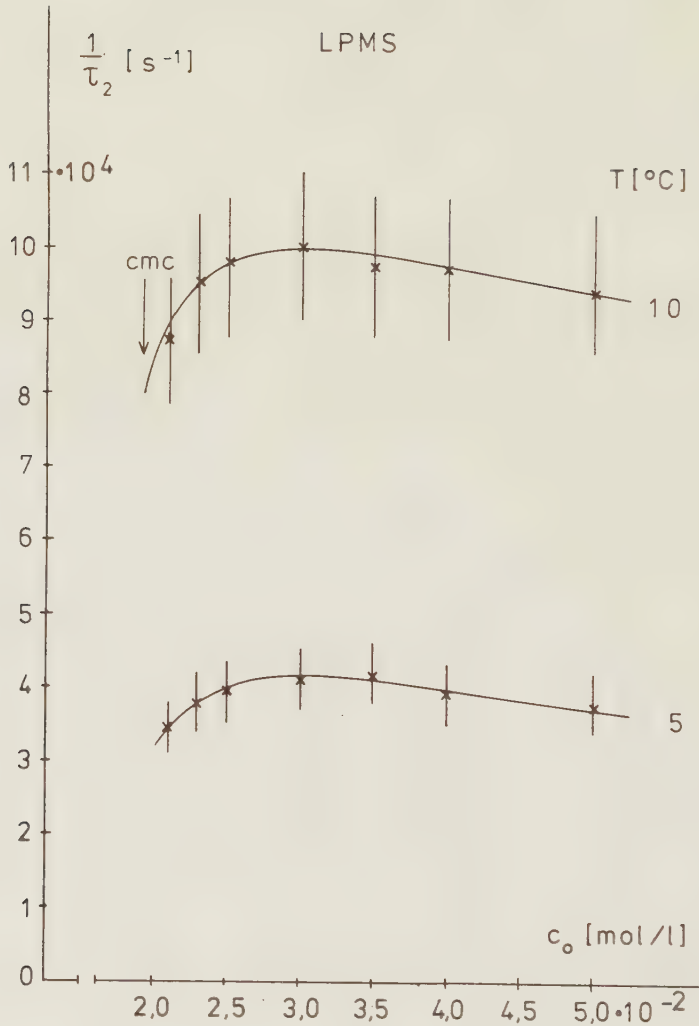


Abbildung 17: LPMS - Auftragung $1/\tau_2 [s^{-1}] = f(c_o [mol/l])$

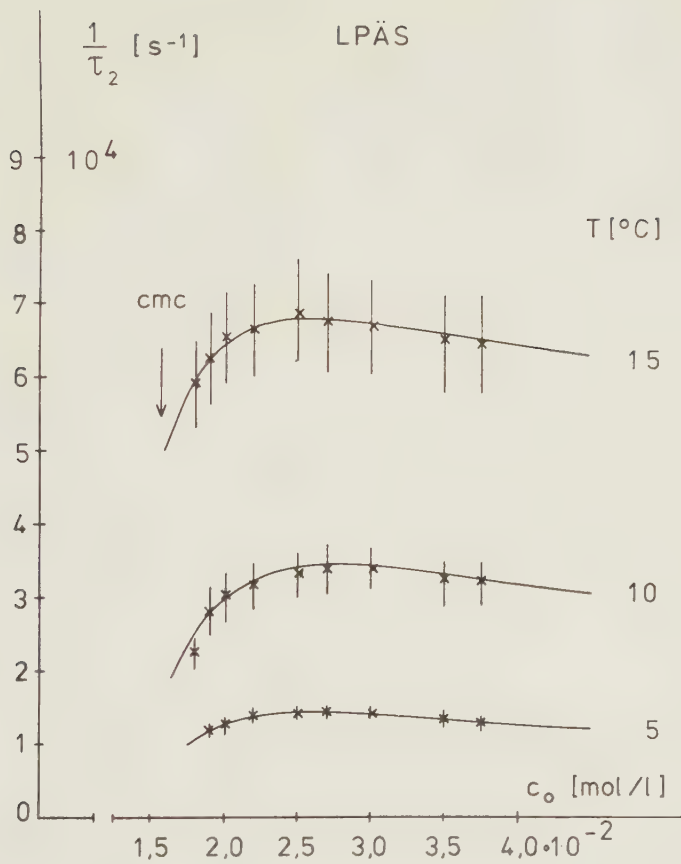


Abbildung 18: LPÄS - Auftragung $1/\tau_2 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

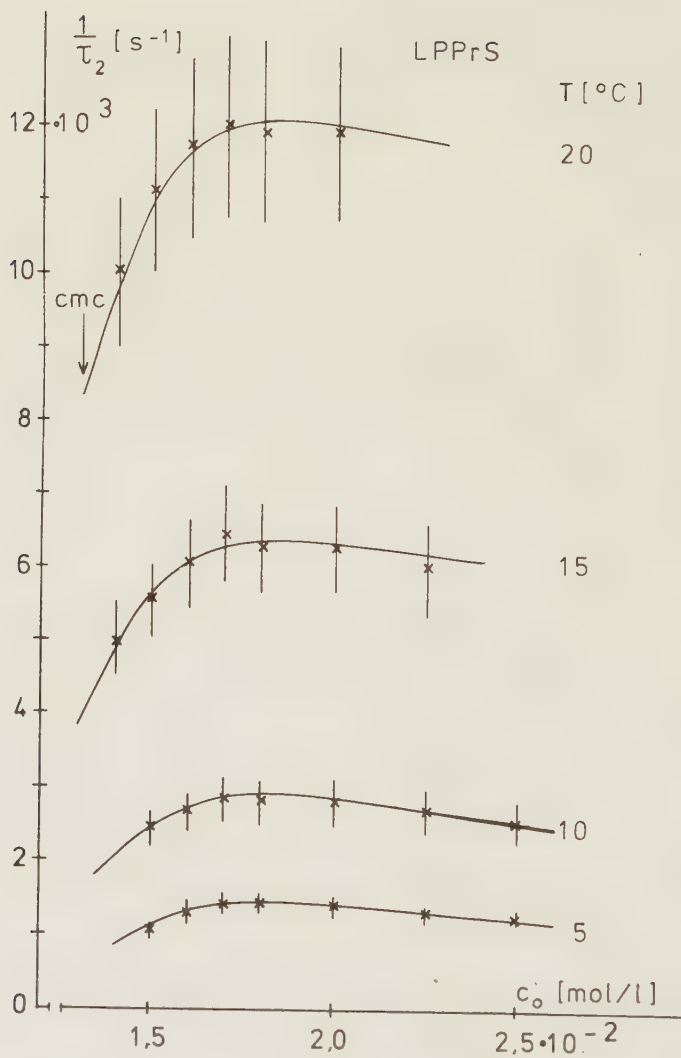


Abbildung 19: LPPrS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

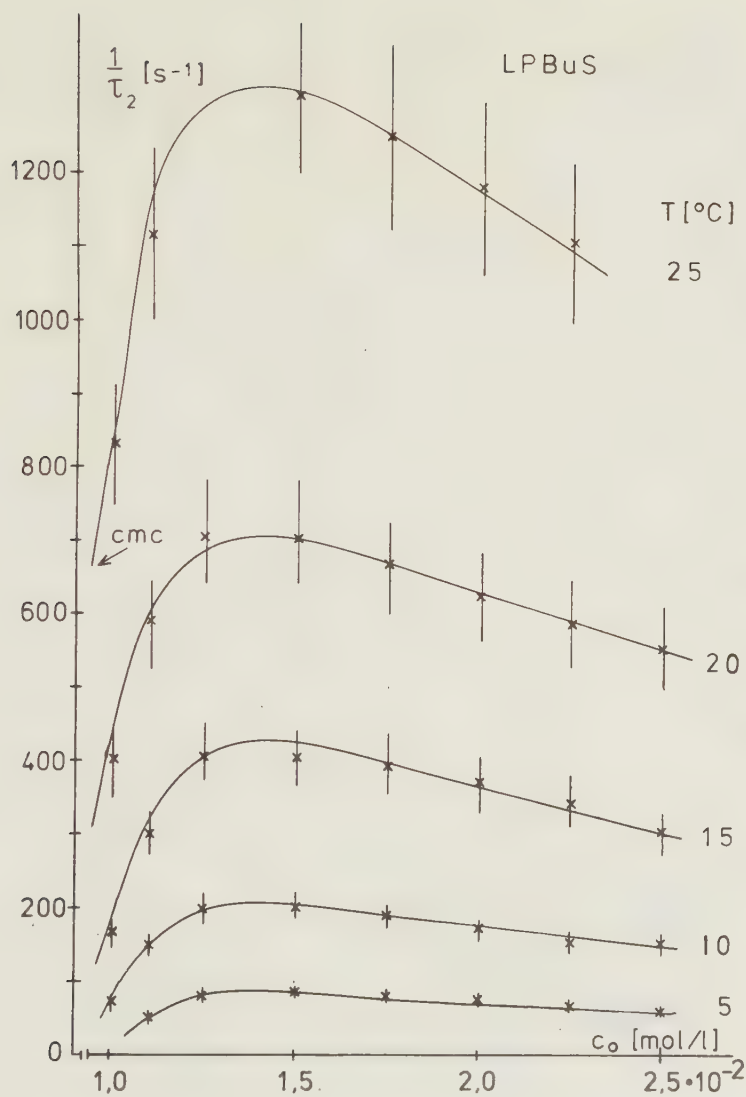


Abbildung 20: LPBuS - Auftragung $\frac{1}{\tau_2} [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

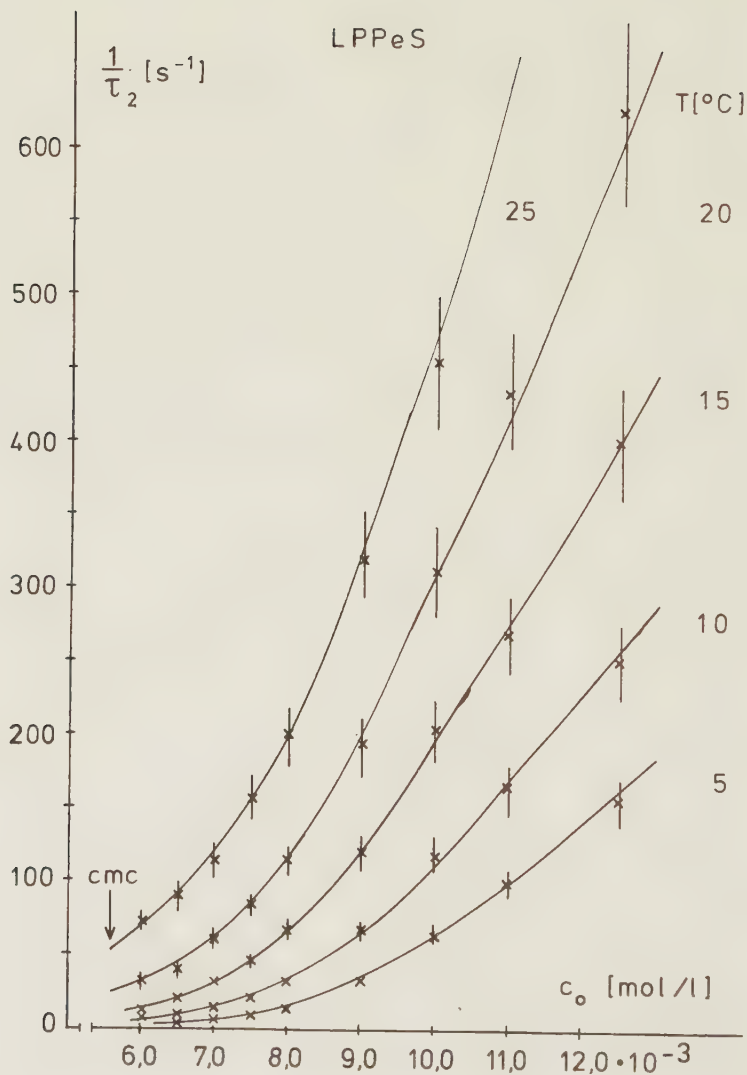


Abbildung 21: LPPeS - Auftragung $1/\tau_2 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

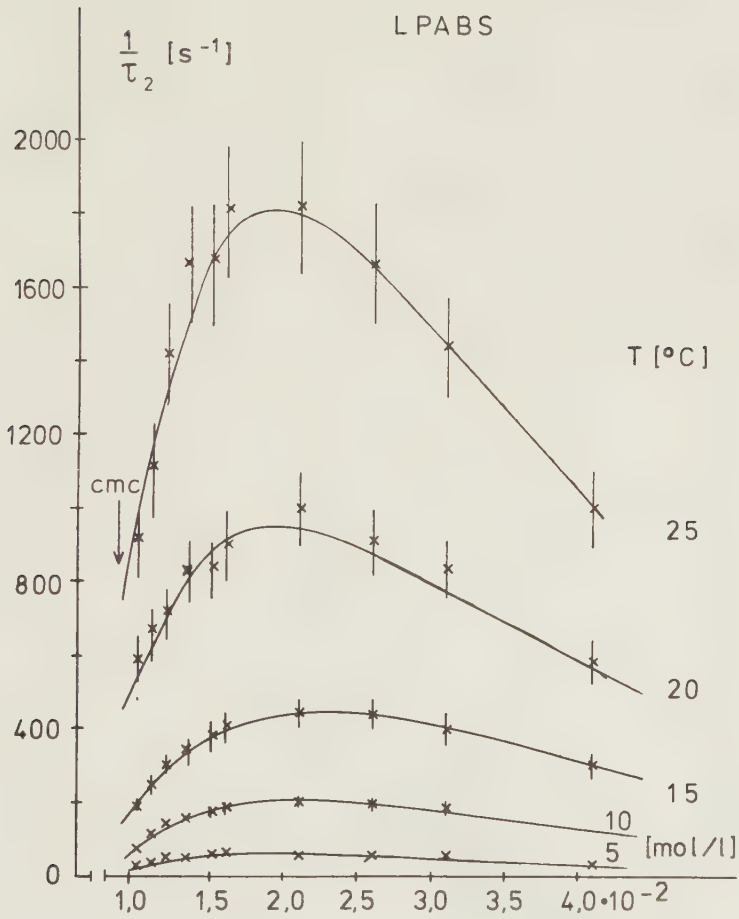


Abbildung 22: LPABS - Auftragung $\frac{1}{\tau_2}$ [s⁻¹] = $f(c_0$ [mol/l])

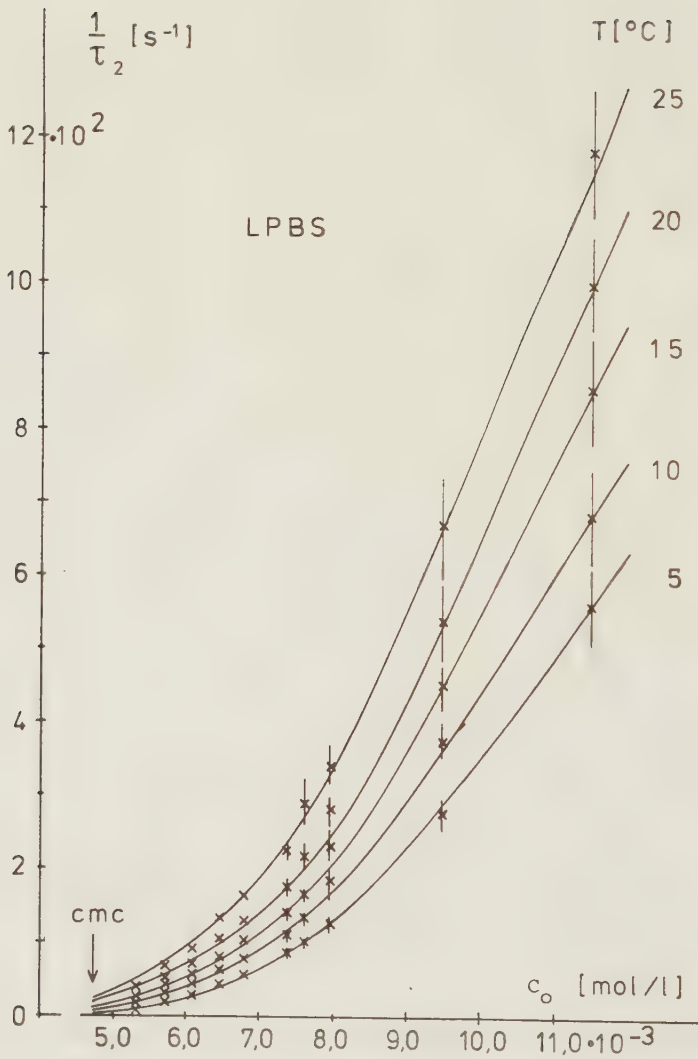


Abbildung 23: LPBS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

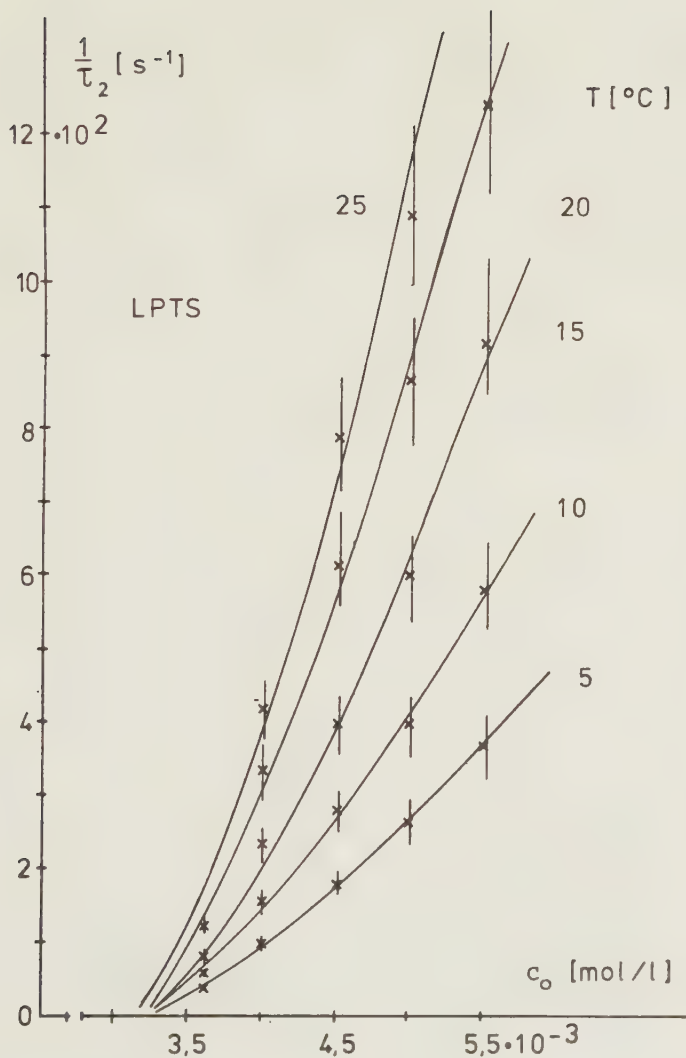


Abbildung 24: LPTS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

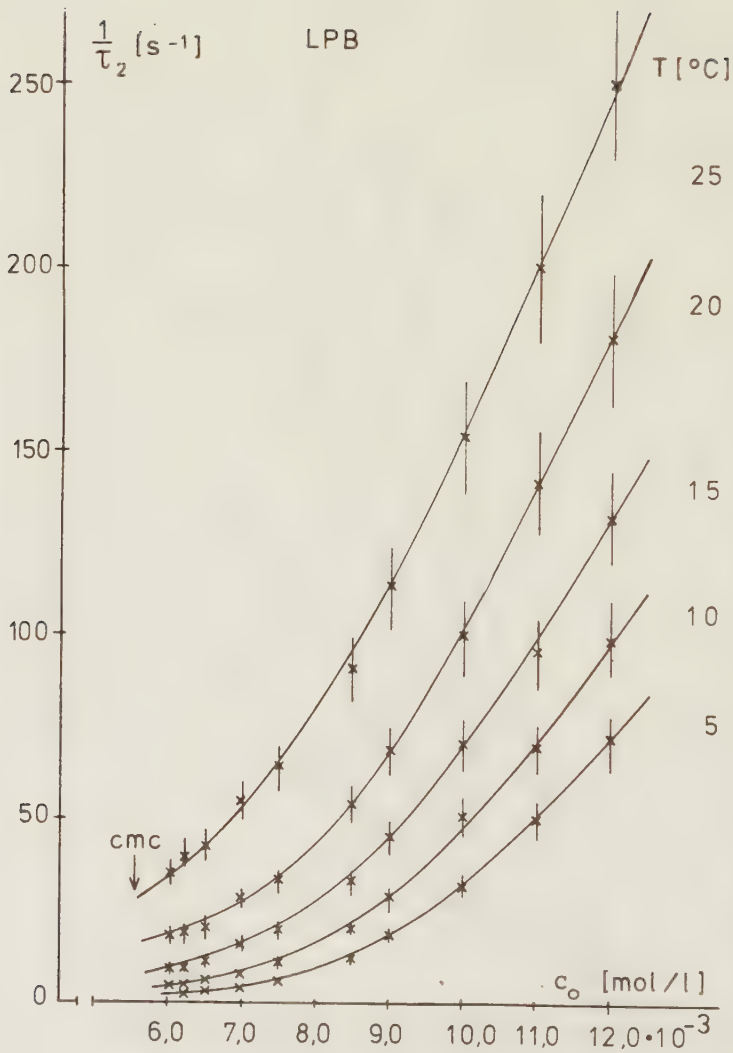


Abbildung 25: LPB - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

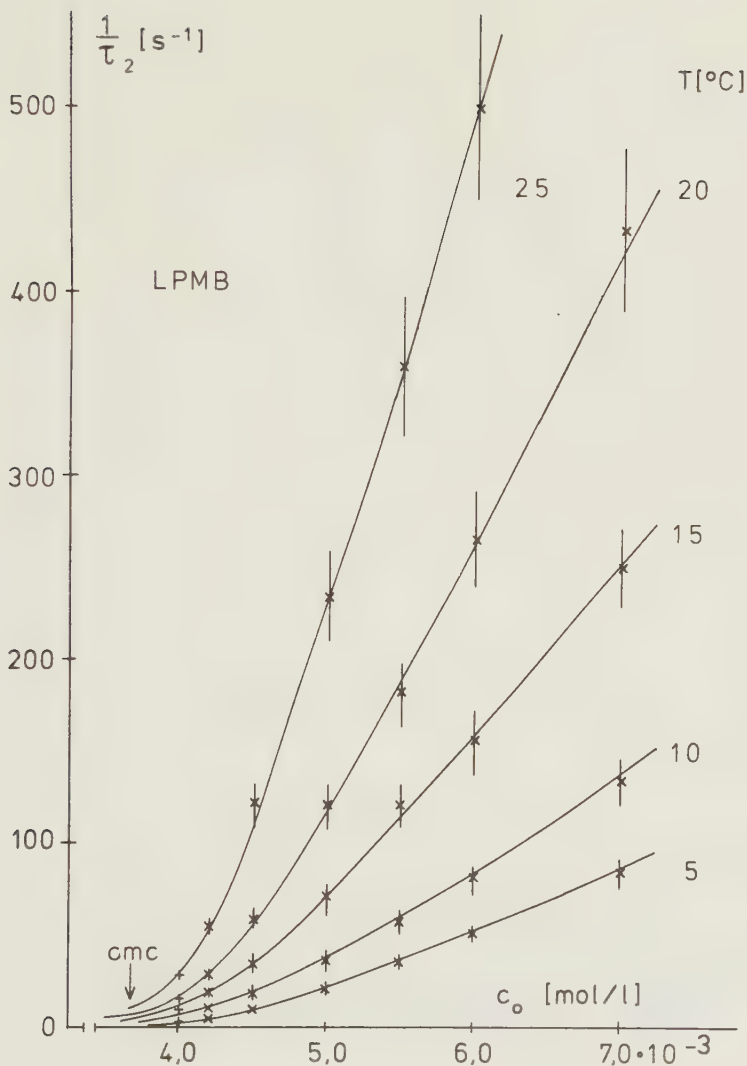


Abbildung 26: LPMB - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

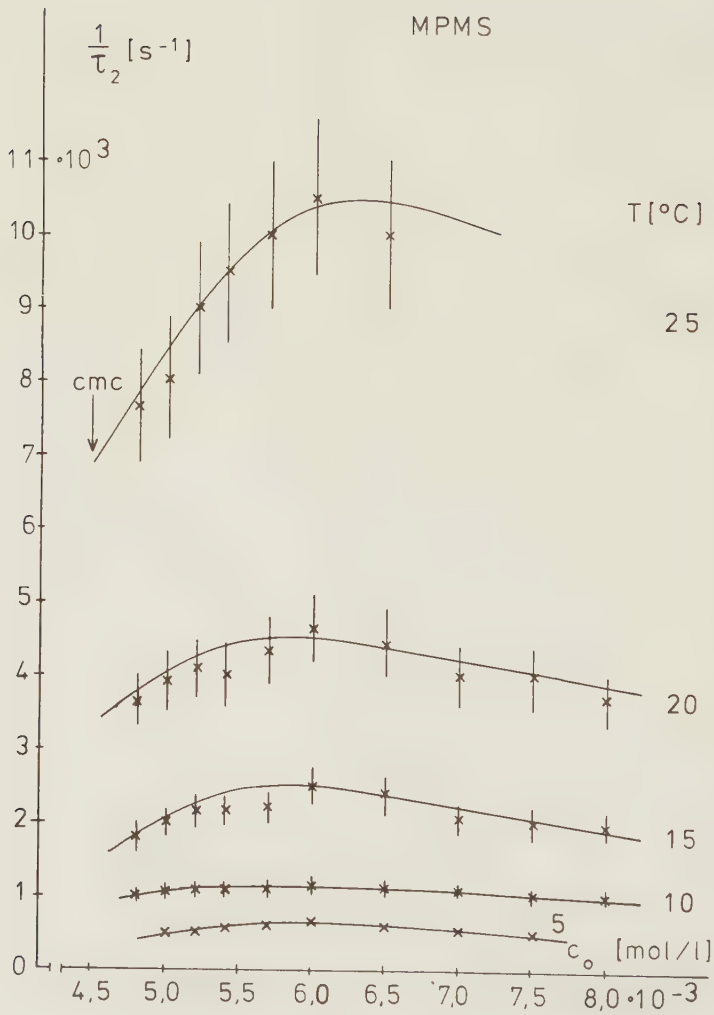


Abbildung 27: MPMS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

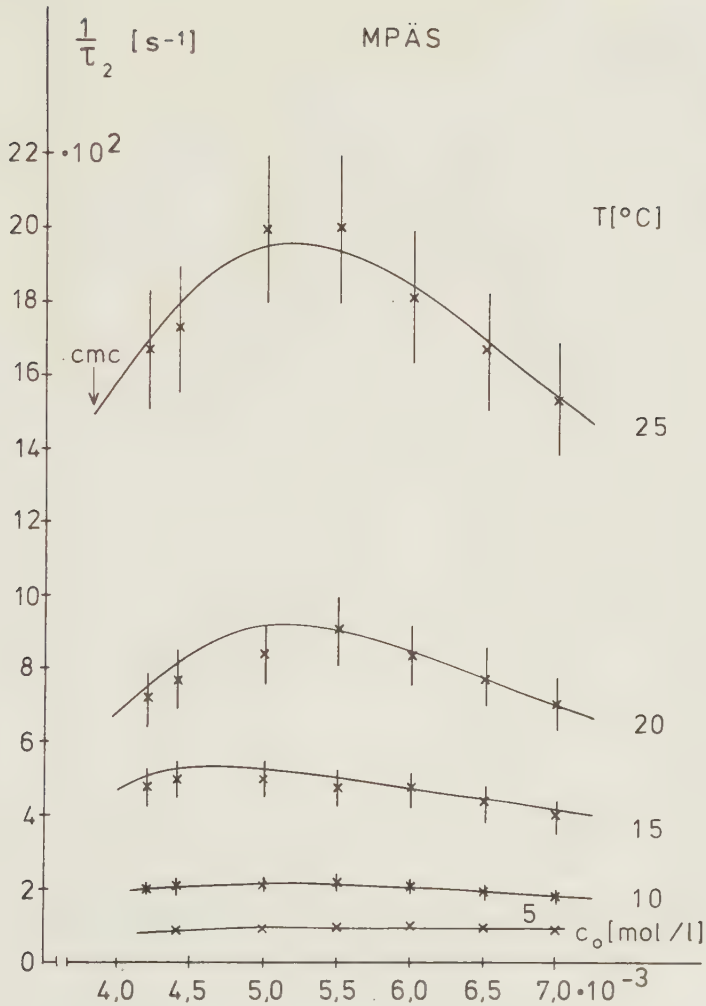


Abbildung 28: MPÄS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

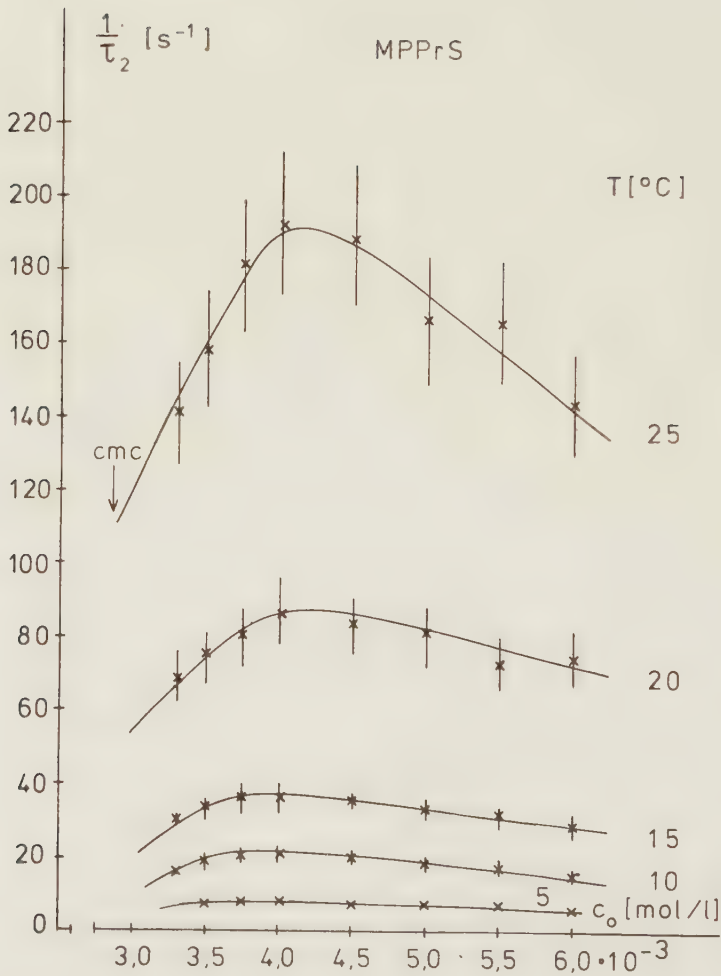


Abbildung 29: MPPrS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

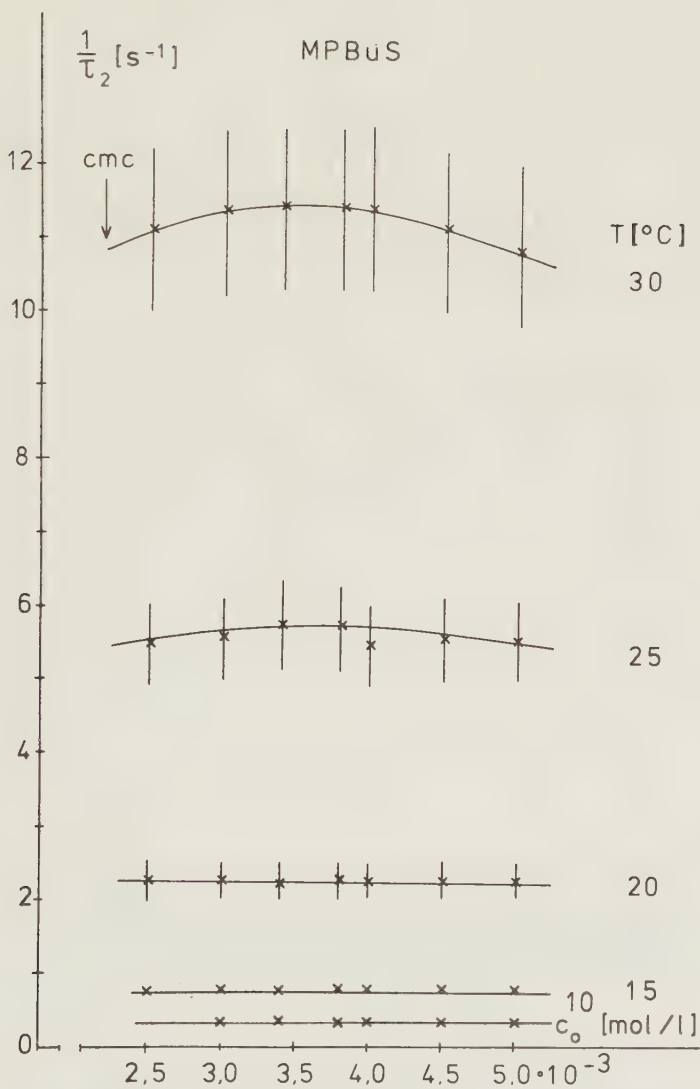


Abbildung 30: MPBuS - Auftragung $1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$

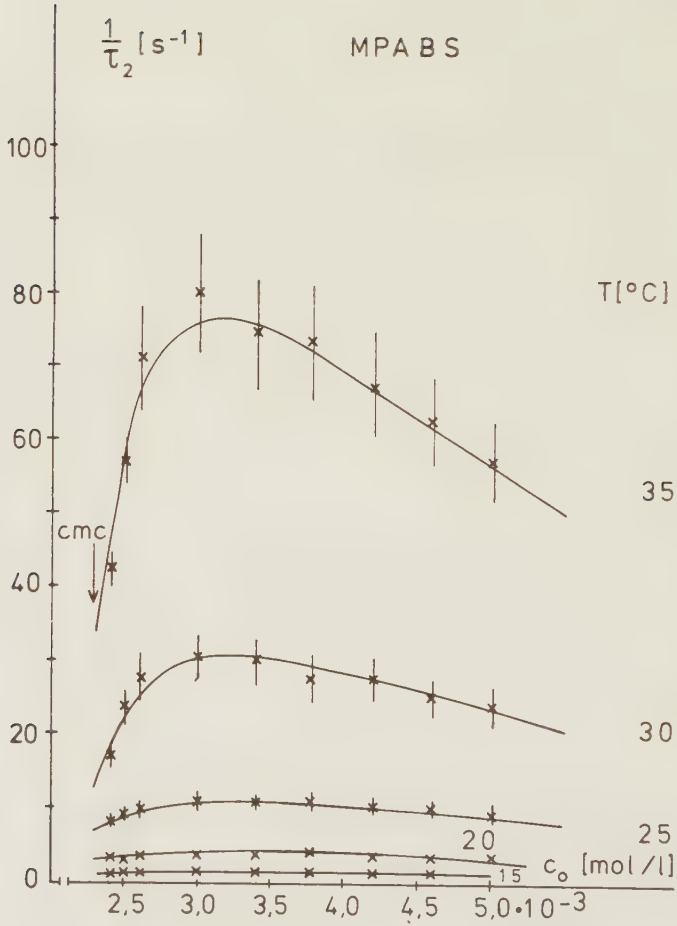


Abbildung 31: MPABS - Auftragung $1/\tau_2 [s^{-1}] = f(c_0 [mol/l])$

Man erkennt aus den graphischen Darstellungen, daß es im Verhalten von τ_2 zwei Gruppen von Tensiden gibt. Zur besseren Übersicht ist $\log 1/\tau_2$ der LPy^+ - und MPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen gegen c_0 in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt.

Bei den Tensiden LPMS bis LPBuS und LPABS, sowie bei den analogen Derivaten des MPy^+ -Tensids, zeigt sich die Relaxationszeit als relativ unabhängig von der eingesetzten Totalkonzentration c_0 ; sie hängt aber stark von der Temperatur ab. Ein grundsätzlich anderes Verhalten zeigen die Tenside LPPeS, LPBS, LPTS, LPB und LPMB. Hier ist die Relaxationszeit τ_2 stark konzentrationsabhängig, jedoch wenig temperaturabhängig. Einen typischen Kurvenverlauf zeigt Abbildung 34.

In der Regel waren die τ_2 -Werte mit Hilfe der Drucksprungmethode nur bis zum zweifachen Wert der cmc zu bestimmen, da oberhalb dieser Konzentration die Amplituden des Effekts verschwanden. Messungen bei c_0 -Werten unterhalb der cmc ergaben bei τ_2 keine Relaxationseffekte, was beweist, daß die gemessenen Effekte mit den Mizellen in Zusammenhang gebracht werden müssen.

Im Abschluß des Kapitels "Kinetische Messungen" sind in den beiden Tabellen 13 und 14 nochmals alle Meßergebnisse der Tensidrelaxationszeiten τ_1 und τ_2 zusammengestellt. Die angegebenen Werte von $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ sind jene, die man aus den graphischen Darstellungen an der cmc erhält.

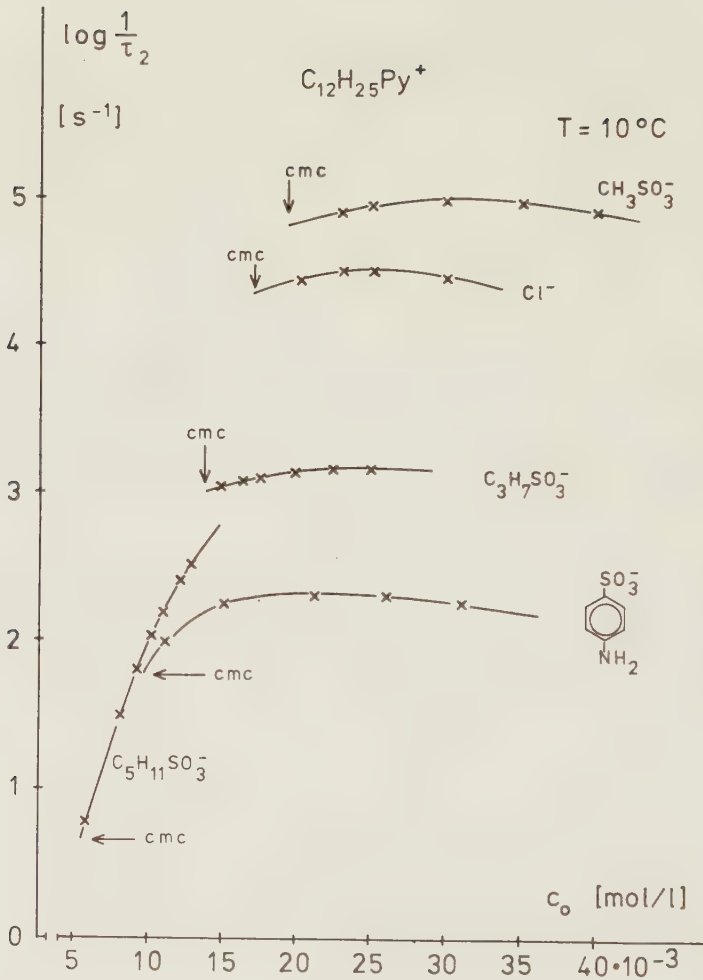


Abbildung 32: Auftragung $\log 1/\tau_2 [\text{s}^{-1}] = f(c_0 [\text{mol/l}])$ für LPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

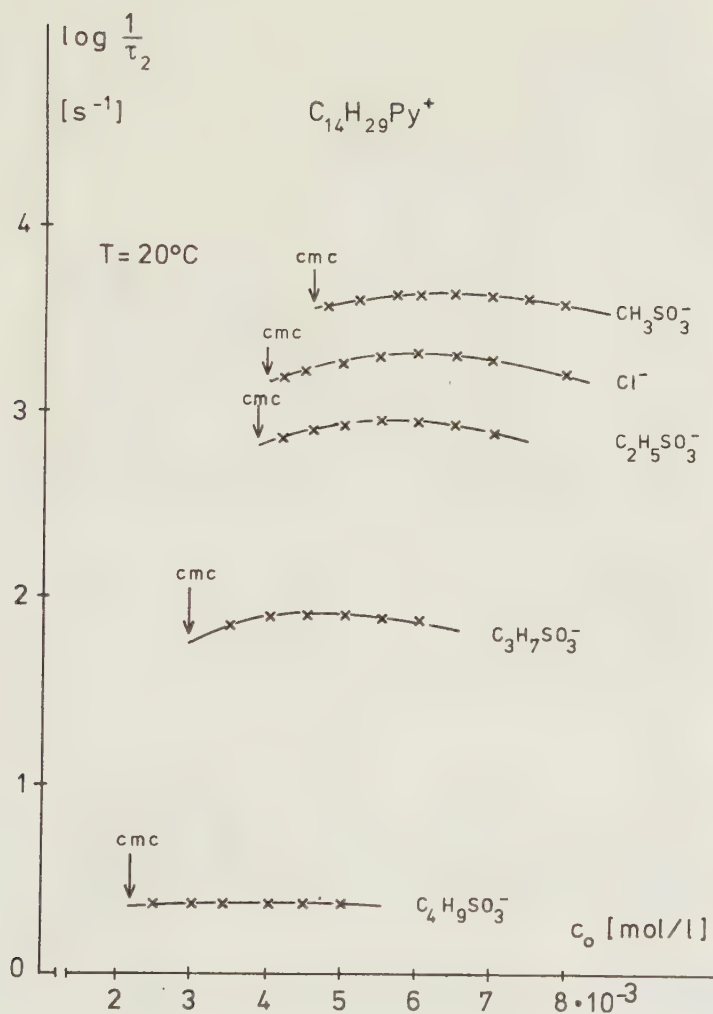


Abbildung 33: Auftragung $\log 1/\tau_2$ [s⁻¹] = f (c_0 [mol/l]) für MPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

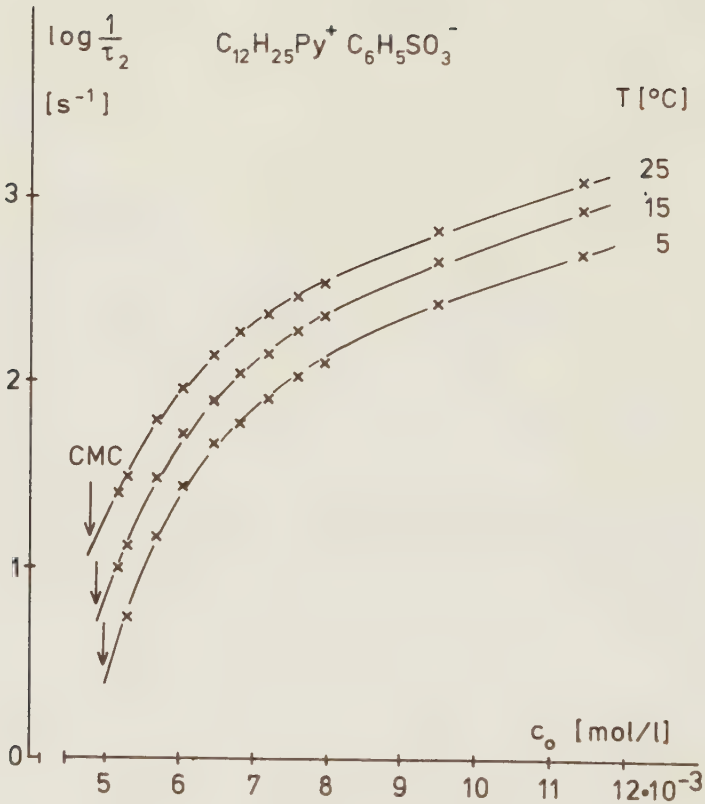


Abbildung 34: LPBS - Auftragung $\log 1/\tau_2 = f c_0$

Tabelle 13: Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 an der cmc für LPy^+ - Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	cmc (mol/l)	$1/\tau_2$ (s ⁻¹)	τ_2	$1/\tau_1$ (s ⁻¹)	τ_1
MS ⁻	5	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^4$	32,3 (μs)	---	---
	10	1,95 "	8,0 "	12,5 "	---	---
XS ⁻	5	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^4$	100,0 (μs)	---	---
	10	1,65 "	1,9 "	53,0 "	---	---
	15	1,6 "	5,0 "	20,0 "	---	---
	20	1,6 "	9,1 "	11,0 "	---	---
PrS ⁻	5	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,85 \cdot 10^3$	1,18 (ms)	---	---
	10	1,35 "	1,8 "	0,56 "	---	---
	15	1,3 "	3,85 "	0,26 "	---	---
	20	1,3 "	8,35 "	0,12 "	---	---
BuS ⁻	5	$10,5 \cdot 10^{-3}$	25,0	40,0 (ms)	---	---
	10	9,8 "	52,5	19,0 "	---	---
	15	9,6 "	125,0	8,0 "	---	---
	20	9,4 "	303,0	3,3 "	---	---
	25	9,4 "	665,0	1,5 "	---	---
PeS ⁻	5	$6,1 \cdot 10^{-3}$	2,5	400,0 (ms)	$14,3 \cdot 10^4$	7,0 (μs)
	10	5,9 "	5,0	200,0 "	---	---
	15	5,8 "	10,0	100,0 "	---	---
	20	5,6 "	25,0	40,0 "	---	---
	25	5,6 "	55,0	18,2 "	---	---

Fortsetzung Tabelle 13:

Gegenion	T (°C)	cmc (mol/l)	$1/\tau_2$ (s ⁻¹)	τ_2 (ms)	$1/\tau_1$ (s ⁻¹)	τ_1 (μs)
ABS ⁻	5	10,2 • 10 ⁻³	17,0	58,8	---	---
	10	10,0 "	50,0	20,0	---	---
	15	9,8 "	150,0	6,7	---	---
	20	9,8 "	450,0	2,2	---	---
	25	9,8 "	750,0	1,3	---	---
BS ⁻	5	5,1 • 10 ⁻³	2,5	400,0	12,5 • 10 ⁴	8,0
	10	4,95 "	4,0	250,0	---	---
	15	4,9 "	5,0	200,0	---	---
	20	4,85 "	8,3	120,5	---	---
	25,	4,8 "	11,5	87,0	---	---
TS ⁻	5	---	1,2	833,0	---	---
	10	---	1,6	625,0	---	---
	15	---	2,15	465,0	---	---
	20	2,9 • 10 ⁻³	3,16	316,0	---	---
	25	2,9 "	4,26	234,7	---	---

Fortsetzung Tabelle 13:

Gegenion	T (°C)	cmc (mol/l)	$1/\tau_2$ (s ⁻¹)	τ_2 (ms)	$1/\tau_1$ (s ⁻¹)	τ_1 (μs)
B ⁻	5	$5,9 \cdot 10^{-3}$	2,0	500,0	$9,0 \cdot 10^4$	11,0
	10	5,75 "	3,85	260,0	---	---
	15	5,65 "	8,3	120,0	---	---
	20	5,6 "	16,7	60,0	---	---
	25	5,65 "	28,5	35,0	---	---
MB ⁻	5	$3,8 \cdot 10^{-3}$	1,1	900,0	$3,5 \cdot 10^4$	---
	10	3,7 "	2,0	500,0	4,8 "	---
	15	3,6 "	3,6	280,0	---	---
	20	3,5 "	5,5	180,0	---	---
	25	3,6 "	11,1	90,0	---	---

Tabelle 14: Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 an der cmc für MPy⁺- Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	cmc (mol/l)	$1/\tau_2$ (s ⁻¹)	τ_2 (ms)	$1/\tau_1$ (s ⁻¹)	τ_1 (μs)
MS ⁻	5	$4,8 \cdot 10^{-3}$	400,0	2,5	$3,8 \cdot 10^4$	26,3
	10	4,7 "	950,0	1,1	6,0 "	16,7
	15	4,6 "	1650,0	0,606	7,8 "	12,8
	20	4,55 "	3500,0	0,286	---	---
	25	4,5 "	7000,0	0,142	---	---
XS ⁻	5	$4,15 \cdot 10^{-3}$	90,0	11,1	$3,2 \cdot 10^4$	31,3
	10	4,1 "	190,0	5,26	4,6 "	21,8
	15	4,0 "	460,0	2,2	6,0 "	16,7
	20	3,95 "	670,0	1,5	---	---
	25	3,85 "	1500,0	0,67	---	---
PrS ⁻	5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	5,0	200,0	$2,2 \cdot 10^4$	45,5
	10	3,1 "	11,0	90,0	3,2 "	31,3
	15	3,05 "	22,0	45,0	4,6 "	21,7
	20	3,0 "	55,5	18,0	---	---
	25	2,9 "	111,0	9,0	---	---
BuS ⁻	5	$2,45 \cdot 10^{-3}$	---	---	$1,4 \cdot 10^4$	71,4
	10	2,4 "	0,33	3030,0	2,3 "	43,5
	15	2,3 "	0,70	1430,0	3,0 "	33,3
	20	2,25 "	2,25	444,4	4,1 "	24,4
	25	2,2 "	5,45	183,5	6,0 "	16,7
	30	---	10,85	92,0	---	---

Fortsetzung Tabelle 14:

Gegenion	T (°C)	cmc (mol/l)	$1/\tau_2$ (s ⁻¹)	τ_2 (ms)	$1/\tau_1$ (s ⁻¹)	τ_1 (μs)
PeS ⁻	5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	---	---	$0,9 \cdot 10^4$	111,0
	10	1,55 "	---	---	1,4 "	71,4
	15	1,5 "	---	---	1,85 "	54,0
	20	1,45 "	---	---	2,9 "	34,5
	25	1,4 "	---	---	3,8 "	26,3
ABS ⁻	5	$2,45 \cdot 10^{-3}$	---	---	$1,45 \cdot 10^4$	69,0
	10	2,4 "	---	---	2,2 "	45,5
	15	2,4 "	0,9	111,0	3,1 "	32,3
	20	2,35 "	3,0	333,0	4,5 "	22,2
	25	2,3 "	7,0	142,0	5,8 "	17,2
BS ⁻	30	2,25 "	13,5	74,1	---	---
	35	2,2 "	30,5	32,8	---	---
	5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	---	---	$0,85 \cdot 10^4$	117,6
	10	1,0 "	---	---	1,2 "	83,3
	15	1,0 "	---	---	1,7 "	58,8
TS ⁻	20	1,0 "	---	---	2,55 "	39,2
	25	1,1 "	---	---	3,5 "	28,6
	15	---	---	---	$0,7 \cdot 10^4$	142,9
	20	---	---	---	0,9 "	111,1
	25	---	---	---	1,25 "	80,0
	30	---	---	---	1,9 "	52,6
	35	$8,5 \cdot 10^{-4}$	---	---	2,5 "	40,0

Fortsetzung Tabelle 14:

Gegenion	T (°C)	cmc (mol/l)	$1/\tau_2$ (s ⁻¹)	τ_2 (ms)	$1/\tau_1$ (s ⁻¹)	τ_1 (μs)
B ⁻	5	1,6 • 10 ⁻³	---	---	0,55 • 10 ⁴	181,8
	10	1,49 "	---	---	0,95 "	105,3
	15	1,43 "	---	---	1,3 "	76,9
	20	1,4 "	---	---	1,75 "	57,1
	25	1,43 "	---	---	2,0 "	50,0
MB ⁻	5	1,0 • 10 ⁻³	---	---	0,35 • 10 ⁴	285,7
	10	0,95 "	---	---	0,65 "	153,8
	15	0,9 "	---	---	0,9 "	111,1
	20	0,9 "	---	---	1,35 "	74,1
	25	0,9 "	---	---	1,8 "	55,6

E) Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

1) Leitfähigkeitsmessungen

Zunächst sollen Ergebnisse besprochen werden, die man durch Messungen an reinen Tensiden ohne Salzzusatz erhält. Diese sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die cmc-Werte äquivalenter Tenside mit zunehmender Kettenlänge (C_{12} - C_{14}) um den Faktor 4 abnehmen (36). Diesen Faktor findet man sowohl bei Tensiden mit hydrophilen als auch mit hydrophoben Gegenionen. Dieser Befund steht im Einklang mit der Traubeschen Regel, nach der die cmc pro CH_2 -Gruppe etwa um den Faktor 2,0 bis 2,3 abnehmen sollte (37). Ebenso erkennt man, daß die cmc-Werte der Alkylpyridiniumalkylsulfonate abnehmen, wenn die Alkylgruppenkettenlänge in den Gegenionen zunimmt. Wenn man ihre cmc-Werte als ein Maß für die Hydrophobie nimmt, so wird deutlich, daß nach diesem Maß das Methansulfonat-Ion weniger hydrophob oder hydrophiler ist als das Chlorid-Ion. Dies ist aus Tabelle 15 eindeutig zu entnehmen. Man hat nun die Möglichkeit durch Variation der Kohlenwasserstoffkettenlänge schrittweise von hydrophilen (MS^-) zu hydrophoben (PeS^-) Gegenionen zu gelangen.

Es ist dabei von Interesse, daß die Verschiebung der cmc zu kleineren Werten nicht linear verläuft, obwohl die Kohlenwasserstoffkette jeweils um eine CH_2 -Gruppe zunimmt. So erhält man einen Faktor von 1,2 für die cmc-Werte zwischen Methansulfonat und Äthansulfonat, während sich die kritische Mizellbildungskonzentration zwischen Butan- und Pentansulfonat um den Faktor 1,6 unterscheidet.

Ebenso ist aus Abbildung 35 ersichtlich, daß der Abfall der Λ -Werte bei zunehmender Tensidkonzentration nach der cmc größer wird, je länger die Kettenlänge in den Gegenionen ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Kurven aus der Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit κ gegen c_0 in Abbildung 36. Extrapoliert man die Gerade, die aus Meßpunkten unterhalb der cmc gebildet wird über die cmc hinaus, so erhält man Leitfähigkeiten, die ohne Mizellbildung auftreten würden.

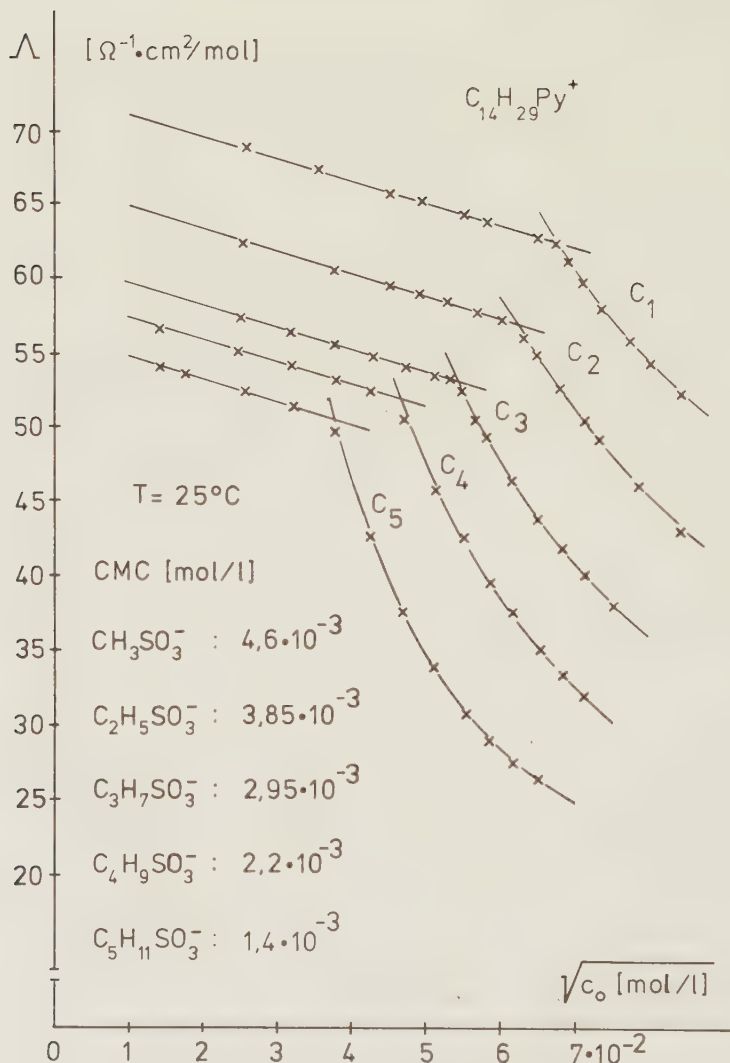


Abbildung 35: Auftragung $\Lambda_{\text{rel}} = f \sqrt{c_o}$ für MPy^+ -Mizellen mit den Gegenionen der aliphatischen Sulfonsäuren

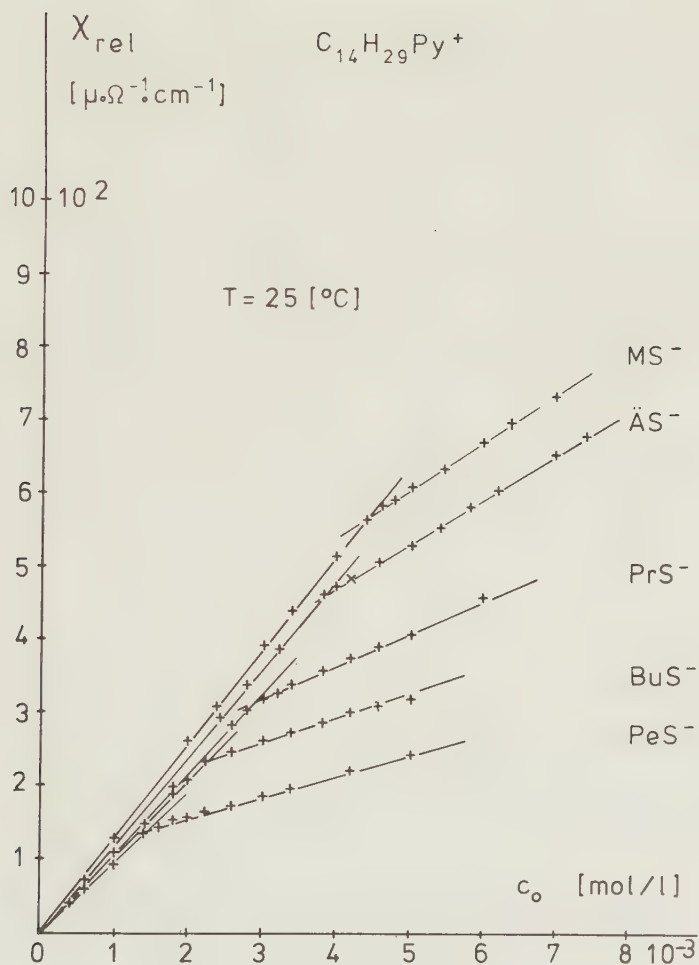


Abbildung 36: Auftragung $\chi_{rel} = f c_0$ für MPy^+ -Mizellen mit den Gegenionen der aliphatischen Sulfonsäuren

Tabelle 15: cmc-Werte und Dissoziationsgrad α der Mizellen.
Die angegebenen Werte sind für LPy⁺- und MPy⁺-
Mizellen mit verschiedenen Gegenionen.
T = 25 (°C)

Gegenion	cmc	LPy ⁺		MPy ⁺	
		α	cmc	α	
MS ⁻	1,9 • 10 ⁻²	0,53	4,6 • 10 ⁻³	0,56	
Cl ⁻	1,7 "	--	4,0 "	--	
ÄS ⁻	1,55 "	0,46	3,85 "	0,52	
PrS ⁻	1,25 "	0,36	2,95 "	0,41	
Br ⁻	1,14 "	0,24	2,6 "	0,29	
ABS ⁻	9,8 • 10 ⁻³	0,23	2,3 • 10 ⁻³	0,26	
BuS ⁻	9,4 "	0,24	2,2 "	0,29	
B ⁻	5,6 "	0,16	1,45 "	0,25	
PeS ⁻	5,6 "	0,22	1,4 "	0,29	
BS ⁻	4,8 "	0,27	1,1 "	0,29	
MB ⁻	3,6 "	0,24	9,0 • 10 ⁻⁴	0,20	
TS ⁻	2,9 "	0,24	8,5 "	0,20	

Ein anderer Grenzfall wäre die Tatsache, daß sich alle Tensidmoleküle mit Gegenionen zu Mizellen zusammenlagern. Dies hätte zur Folge, daß sich die Leitfähigkeit oberhalb der cmc nicht mehr ändert.

Geht man von der Voraussetzung aus, daß alle Mizellen die gleiche Leitfähigkeit besitzen, und nicht alle Gegenionen eingebaut werden, so lassen sich die unterschiedlichen Steigungen der Leitfähigkeitsgeraden oberhalb der cmc auf den Beitrag der Gegenionen zur Leitfähigkeit zurückführen.

Bildet man also das Verhältnis der beiden Geradensteigungen oberhalb der cmc, so erhält man den Dissoziationsgrad α und damit das Verhältnis zwischen eingebauten und freien Gegenionen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Somit kann aus den α -Werten auf die Hydrophobie der Gegenionen geschlossen werden.

Ein Vergleich mit den cmc-Werten von Pentansulfonat zeigt, daß dem aromatischen Benzolring in der cmc-Erniedrigung derselbe Wert zukommt, wie man ihn bei einer aliphatischen Kette von 5 bis 6 Kohlenstoffatomen erhalten würde.

Noch ein kurzes Wort zum Verhalten der Leitfähigkeitskurven unterhalb der cmc. Wie aus den Auftragungen Λ gegen $\sqrt{c}$ ersichtlich, verlaufen die Kurven unterhalb der cmc linear. Das Kohlrausch Gesetz gestattet die Berechnung der Grenzleitfähigkeiten einer Verbindung aus den Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionen. Verwendet man nun die entsprechenden Literaturwerte (32), addiert sie, so erhält man dieselben Grenzleitfähigkeiten wie bei einer Verlängerung der experimentell gefundenen Geraden bis zur Konzentration $c_0=0$.

Dieses Ergebnis ist insofern interessant, da es zeigt, daß ionogene Mizellen mit hydrophoben Gegenionen unterhalb der cmc keine meßbaren Ionenpaare oder kleinere Aggregate bilden.

Nun sollen näher die Auswirkungen der cmc-Werte auf das dynamische Verhalten der Mizellen untersucht werden. Die cmc kann all-

gemein als der reziproke Wert der Stabilitätskonstanten für die Reaktion $A_n + A \rightleftharpoons A_{n+1}$ am Verteilungsmaximum angesehen werden. Da an dieser Stelle in erster Näherung $A_n = A_{n+1}$ angenommen werden kann folgt $K_n = 1/A_1$. In diesem Zusammenhang ist die Frage interessant, ob die gefundene größere Stabilität der Mizellen mit hydrophoben Gegenionen eine Auswirkung des Enthalpie- oder Entropieeffekts ist, oder auf die Änderung von beiden thermodynamischen Größen zurückgeführt werden kann. Um genaue Aussagen machen zu können, betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der cmc.

Viele ionogene Tenside mit hydrophilen Gegenionen, bei denen die Temperaturabhängigkeit der cmc bekannt ist (39, 40, 41), zeigen ein cmc-Minimum im Temperaturbereich von $T = 20^\circ\text{C}$ bis $T = 25^\circ\text{C}$. Dies zeigen auch eigene Messungen an Tensiden mit hydrophilen und hydrophoben Gegenionen nur mit dem Unterschied, daß hier die Minima nicht so stark ausgeprägt sind. In der Nähe dieses Minimums kann die cmc bei Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur als praktisch konstant angesehen werden. Oft wurde dies damit erklärt, daß eine vernachlässigbar kleine Reaktionswärme auftritt, wenn ein oberflächenaktives Molekül in eine bereits fertige Mizelle eingebaut wird. Wie an späterer Stelle noch gezeigt wird, ist diese Interpretation nicht richtig. Aus der Temperaturabhängigkeit der cmc kann nicht ohne weiteres auf die Wärmetönung der Überführung eines Tensids von Wasser in die Mizelle geschlossen werden.

Bei der Berechnung der Wärmetönung für den Einbau eines Monomeren in die Mizelle sollte dies mit Hilfe der Größe $K_n \cdot n$ geschehen. Verwendet man hingegen die Größe $K_n = 1/\text{cmc}$ so betrachtet man die Stabilitätskonstante für ein Gleichgewicht mit bestimmter Aggregationszahl. Da, wie aus der Literatur bekannt ist (42), und eigene Messungen bestätigen dies, sich die mittlere Aggregationszahl n sowohl bei hydrophilen wie bei hydrophoben Gegenionen mit der Temperatur ändert, nimmt der Wert für n mit steigender Temperatur ab. Die cmc ändert sich in derselben Richtung und folglich muß sich auch $K_n \cdot n$ ändern. Dies führt zwangsläufig zu einer exothermen Wärmetönung für den Monomereineinbau

oberhalb des cmc-Minimums, da sowohl K_n als auch n abnehmen. Unter der Annahme, daß sowohl K_n als auch n eine ähnliche Temperaturabhängigkeit für hydrophile und hydrophobe Gegenionen zeigen, folgt:

Die größere Stabilität von Mizellen mit hydrophoben Gegenionen muß also wesentlich durch die ΔS -Werte bedingt sein. Wie später gezeigt wird, lassen sich die hierbei interessierenden Energiegrößen alle aus den kinetischen Daten der Relaxationsexperimente gewinnen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden cmc-Bestimmungen von Tensiden in Gegenwart variierender Salzzugaben entsprechender Gegenionen durchgeführt.

Seit langem ist bekannt, daß die cmc der reinen Tenside bei entsprechendem Salzzusatz abnimmt (43, 44, 45). Dies bestätigen wiederum eigene Messungen wie aus Tabelle 6 hervorgeht. Diese Meßergebnisse wurden für die Lauryl- und Myristylpyridinium-Mizellen in Abbildung 4 graphisch aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß bei der Auftragung $\log \text{cmc}$ gegen $\log (\text{cmc} + \text{Salz})$ sowohl die cmc-Werte der reinen Tenside als auch die entsprechenden Werte bei variierender Salzzugabe jeweils auf einer Geraden liegen.

Mit Hilfe dieser Messungen ist es nun möglich, für alle Tenside bei einer vorgegebenen Ionenstärke die cmc-Werte abzulesen. Dies ist, wie später noch eingehend diskutiert wird, besonders für die Messungen der langsamen Relaxationszeit erforderlich. Aus ihr wiederum lassen sich Aussagen über die Keimaggregationszahl gewinnen. Als Bezugspunkt für die konstante Ionenstärke wurden die cmc-Werte der entsprechenden Tenside mit Methansulfonat als Gegenion gewählt; dies ist durch die senkrecht gestrichelte Linie in Abbildung 4 veranschaulicht.

2) Kinetische Messungen

a) Relaxationszeit τ_1

aa) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der σ -Werte

Zur Auswertung der Messungen dient die von G. Aniansson aufgestellte Relaxationsgleichung:

$$1/\tau_1 = \frac{k^-}{\sigma^2} + \frac{k^- \cdot A_{\text{exc}}}{n \cdot A} = \frac{k^-}{\sigma^2} + \frac{k^+}{n} \cdot A_{\text{exc}}$$

$$(A_{\text{exc}} = c_0 - A)$$

Da sich A_{exc} und c_0 nur um den konstanten Wert $A = \text{cmc}$ unterscheiden, kann man aus den Auftragungen $1/\tau_1$ gegen c_0 direkt k^-/σ^2 als Ordinatenabschnitt an der cmc und k^+/n als Steigung der Kurve ablesen. Dabei ist zu beachten, daß beide Werte aus den Kurven nur mit einer Genauigkeit von etwa 10 % erhalten werden können, da einmal die τ -Werte mit einem gewissen Fehler behaftet sein können und außerdem die τ -Werte an der cmc nicht mehr gemessen werden können.

Die k^-/σ^2 -Werte müssen also durch Extrapolation der $1/\tau_1$ -Werte zur cmc erhalten werden.

Für die k^+/n -Werte wurden die Steigungen der Geraden im Bereich nahe der cmc bis $1,5 \cdot \text{cmc}$ ermittelt. In diesem Konzentrationsintervall lassen sich die Punkte innerhalb der Fehlergrenze durch eine Gerade verbinden. Die so gefundenen Werte für k^-/σ^2 und k^+/n stellen den Ausgangspunkt für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k^+ und der Gauß-Verteilungsbreite σ dar.

k^+ - Werte

Für die einzelnen Tenside lassen sich die k^+ -Werte einfach aus den experimentell ermittelten k^+/n -Werten bestimmen, wenn die n -Werte aus der Literatur bekannt sind. Daneben können allerdings auch n -Werte aus den Messungen berechnet werden, wenn bestimmte Voraussetzungen über die Verteilungskurven gemacht werden.

n - Werte

Da in der Literatur für die gemessenen Tenside keine n -Werte bekannt sind, wurde die Auswertung auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt.

Wie die Relaxationsexperimente zeigen, war es bei einigen Tensiden möglich, sowohl τ_1 - wie τ_2 -Werte zu messen. Dies geschah bei folgenden Tensiden: MPMS, MPÄS, MPPrS, MPBuS, MPABS und LPMB.

Mit Hilfe der noch später zu besprechenden Gleichung

$$1/\tau_2 = \frac{k^-}{2\sigma} \cdot e^{\frac{-(n-i)^2}{2\sigma^2}}$$

läßt sich bei bekannten σ^2/n -Werten und i -Werten (i =Keimaggregationszahl) die mittlere Aggregationszahl n bestimmen. Bei den übrigen Tensiden, bei denen keine τ_1 - und τ_2 -Werte gleichzeitig gemessen werden konnten, wurden die Aggregationszahlen der Alkylpyridiniumhalogenide der entsprechenden Kettenlänge übernommen. Diese angenommenen Werte stellen eine grobe Näherung dar. Jedoch scheint dieser Vergleich gerechtfertigt zu sein, da die in der Literatur für ein bestimmtes Tensid angegebenen Werte oft stärker voneinander abweichen als jene, die für Tenside gleicher Kettenlänge aber verschiedener Kopfgruppe angegeben werden (42).

σ -Werte

Aus dem Ordinatenabschnitt (k^-/σ^2) und den Werten für k^- erhält man die σ -Werte. Die so ermittelten Werte bergen aber noch die Ungenauigkeit der n-Werte in sich.

Mittels einer Umformung der Gleichung für $1/\tau_1$ und der entsprechenden Auftragung ist es möglich, die σ^2/n -Werte direkt aus der Steigung zu ermitteln.

Aus der Ausgangsgleichung

$$1/\tau_1 = \frac{k^-}{\sigma^2} + \frac{k^- \cdot A_{\text{exc}}}{n \cdot A} \quad \text{läßt sich durch Umformen}$$

$$1/\tau_1 = \frac{k^-}{\sigma^2} \cdot \left(1 + \frac{\sigma^2}{n} \cdot \frac{A_{\text{exc}}}{A}\right) \quad \text{erhalten und damit}$$

$$\frac{1/\tau_1}{k^-/\sigma^2} - 1 = \frac{\sigma^2}{n} \cdot \frac{A_{\text{exc}}}{A}$$

Die graphische Auftragung für Myristylpyridinium-Mizellen mit den verschiedenen Gegenionen zeigt Abbildung 37. Aus der Steigung der jeweiligen Geraden lassen sich die σ^2/n -Werte bestimmen.

Eine Zusammenfassung aller experimentell und rechnerisch ermittelten Größen der Tenside LPMB, MPMS bis MPPeS, MPB, MPMB, MPBS und MPTS ist in den Tabellen 16 und 17 dargestellt.

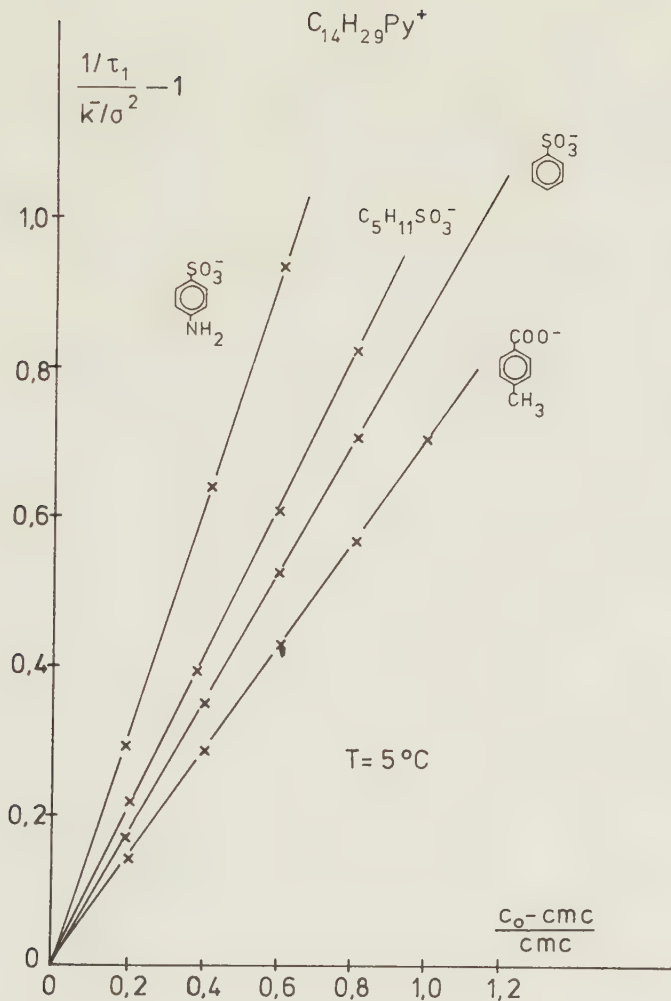


Abbildung 37: Auftragung $\frac{1/\tau_1}{k^-/\sigma^2} - 1 = f \frac{c_0 - cmc}{cmc}$ für MPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

Tabelle 16: Kinetische Parameter für das Tensid LPMB

T	σ^2/n	k^-/σ^2	cmc	n	σ
(°C)		(s ⁻¹)	(mol/l)		
5	2,0	3,5 • 10 ⁴	3,8 • 10 ⁻³	65	11,4
10	1,9	4,8 "	3,7 "	63	10,9
		k ⁺		k ⁻ /n	
		(l/mol•s)		(s ⁻¹)	
5		1,1 • 10 ⁹		7,08 • 10 ⁴	
10		1,6 "		9,0 "	

Tabelle 17:

Kinetische Parameter der MPy^+ - Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

Gegenion	T (°C)	σ^2/n	k^-/σ^2 (s ⁻¹)	k^-/n (s ⁻¹)	cmc (mol/l)	n	k^+ (l/mol·s)	σ
MS^-	5	2,0	$3,8 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	42	$6,7 \cdot 10^8$	9,2
	10	2,1	6,0 "	$1,3 \cdot 10^5$	4,7 "	40	$1,1 \cdot 10^9$	9,17
	15	2,2	7,8 "	1,7 "	4,6 "	38	1,4 "	9,14
Ks^-	5	1,8	$3,2 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$4,15 \cdot 10^{-3}$	45	$6,3 \cdot 10^8$	9,0
	10	1,85	4,6 "	8,2 "	4,1 "	43	8,6 "	8,9
	15	2,0	6,0 "	1,3 "	4,0 "	40	$1,3 \cdot 10^9$	8,9
PrS^-	5	1,55	$2,2 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	52	$5,7 \cdot 10^8$	9,0
	10	1,6	3,2 "	5,1 "	3,1 "	50	9,0 "	8,9
	15	1,65	4,6 "	7,6 "	3,05 "	48	$1,2 \cdot 10^9$	8,8
	20	1,67	6,1 "	$1,0 \cdot 10^5$	3,0 "	45	1,5 "	8,7
BuS^-	5	1,25	$1,4 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	57	$5,1 \cdot 10^8$	8,6
	10	1,35	2,3 "	3,1 "	2,4 "	55	7,7 "	8,6
	15	1,37	3,0 "	4,4 "	2,3 "	53	$1,1 \cdot 10^9$	8,5
	20	1,4	4,1 "	5,7 "	2,25 "	48	1,3 "	8,2
	25	1,43	6,0 "	8,6 "	2,2 "	45	1,8 "	8,0

Fortsetzung Tabelle 17:

Gegenion	T (°C)	σ^2/n	k^-/σ^2 (s ⁻¹)	k^-/n (s ⁻¹)	cmc (mol/l)	n	k^+ (l/mol·s)	σ
PeS ⁻	5	1,1	$9,0 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	65	$4,8 \cdot 10^8$	8,5
	10	1,1	$1,4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	1,55 "	62	6,3 "	8,5
	15	1,1	1,9 "	2,0 "	1,5 "	59	8,3 "	8,4
	20	1,2	2,9 "	3,4 "	1,45 "	56	13,4 "	8,2
	25	1,2	3,8 "	4,6 "	1,4 "	53	17,5 "	8,1
ABS ⁻	5	1,4	$1,4 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	63	$5,2 \cdot 10^8$	9,4
	10	1,3	2,2 "	2,9 "	2,4 "	58	7,0 "	8,7
	15	1,15	3,1 "	3,8 "	2,4 "	53	8,2 "	8,0
	20	1,1	4,5 "	5,0 "	2,35 "	47	9,9 "	7,2
	25	1,0	5,8 "	5,9 "	2,3 "	42	11,1 "	6,5
BS ⁻	5	0,81	$8,5 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	96	$6,0 \cdot 10^8$	8,8
	10	0,73	$1,2 \cdot 10^4$	8,7 "	1,0 "	92	8,0 "	8,2
	15	0,66	1,7 "	$1,1 \cdot 10^4$	1,0 "	88	9,7 "	7,6
	20	0,63	2,6 "	1,6 "	1,0 "	84	$1,3 \cdot 10^9$	7,3
	25	0,6	3,5 "	2,5 "	1,1 "	80	1,8 "	7,2

Fortsetzung Tabelle 17:

Gegenion	T (°C)	σ^2/n	k^-/σ^2 (s ⁻¹)	k^-/n (s ⁻¹)	cmc (mol/l)	n	k^+ (l/mol·s)	σ
TS ⁻	15	0,92	7,0 • 10 ³	6,7 • 10 ³	---	88	7,0 • 10 ⁸	9,0
	20	0,84	9,0 "	7,6 "	---	84	7,6 "	8,4
	25	0,7	1,25 • 10 ⁴	8,8 "	---	80	8,4 "	7,5
	30	0,61	1,9 "	11,4 "	---	76	1,0 • 10 ⁹	6,8
	35	0,52	2,5 "	13,1 "	0,84 • 10 ⁻³	72	1,1 "	6,1
B ⁻	5	1,04	5,5 • 10 ³	8,9 • 10 ³	1,6 • 10 ⁻³	96	5,3 • 10 ⁸	10,0
	10	1,0	9,5 "	9,6 "	1,49 "	92	5,9 "	9,6
	15	0,98	1,3 • 10 ⁴	12,5 "	1,43 "	88	8,0 "	9,3
	20	1,0	1,75 "	17,9 "	1,4 "	84	1,1 • 10 ⁹	9,2
	25	1,2	2,0 "	25,0 "	1,43 "	80	1,6 "	10,0
MB ⁻	5	1,1	3,5 • 10 ³	3,9 • 10 ³	1,0 • 10 ⁻³	96	3,8 • 10 ⁸	10,5
	10	0,75	6,5 "	4,8 "	0,95 "	92	4,6 "	8,3
	15	0,64	9,0 "	5,8 "	0,9 "	88	5,7 "	7,5
	20	0,5	1,35 • 10 ⁴	6,8 "	0,85 "	84	6,7 "	6,5
	25	0,5	1,8 "	9,9 "	0,9 "	80	8,8 "	6,6

ab) Diskussion der kinetischen Parameter

Wie bereits erwähnt, war es nicht möglich, von allen verwendeten Tensiden sowohl τ_1 und τ_2 zu messen. Dies war vor allem bei Mizellen der Fall, die das Laurylpyridinium-Kation mit den aromatischen und aliphatischen Gegenionen bildet. Ihre Relaxationszeiten waren für die vorhandenen Apparaturen zu schnell. Nur bei Laurylpyridiniummethylbenzoat waren Messungen möglich.

Bei den Myristylpyridinium-Mizellen konnten dagegen an den meisten Systemen beide Relaxationszeiten beobachtet werden. Hier war es möglich, die kinetischen Parameter in Abhängigkeit hydrophober und hydrophiler Gegenionen zu bestimmen.

Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten k^+ und k^-/n in der Reihenfolge von MPMS bis hin zu MPPeS abnehmen. Gleichzeitig erhöht sich die Hydrophobie bei den Gegenionen, da die Anzahl der Kohlenwasserstoffatome zunimmt. Betrachtet man nun die Abnahme der k^+ und k^-/n -Werte so stellt man fest, daß die Änderung bei k^-/n größer ist als bei k^+ . So fällt k^-/n in der Reihe vom Methansulfonat-Anion bis zum Pentansulfonat-Anion um den Faktor 8, während k^+ nur um den Faktor 1,5 abnimmt.

Ähnliches Verhalten zeigen auch die Tenside MPB, MPMB, MPBS und MPTS. Sowohl bei den Tensiden mit aromatischen Carbonsäuren als auch mit aromatischen Sulfonsäuren fällt die Geschwindigkeitskonstante k^+ langsamer als k^-/n .

Weiterhin ist aus den Tabellen ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstante k^+ für alle aufgeführten Tenside Werte annimmt, wie sie für diffusionskontrollierte Reaktionen erwartet werden.

Aus bereits durchgeführten Messungen von Alkylpyridinium-Mizellen mit hydrophilen Gegenionen (Cl^- , Br^-) geht hervor, daß auch hier die k^+ -Werte in der gleichen Größenordnung liegen (27). Ein ähnliches Verhalten wird auch bei anionischen Tensiden (z.B. Natriumalkylsulfate) gefunden (26). Ein Ver-

gleich aller bisher gemessenen k^+ -Werte läßt den Schluß zu, daß der Einbau eines Monomeren in die Mizelle diffusionskontrolliert und relativ unabhängig von der hydrophilen Kopfgruppe und den hydrophilen bzw. hydrophoben Gegenionen ist.

Dennoch stellt sich die Frage, warum sich die k^+ -Werte nur geringfügig ändern. Hierfür gibt es zwei Gründe.

Einmal müßten die Geschwindigkeitskonstanten bei konstanter Ionenstärke mit abnehmender Ladung der Mizelle zunehmen, denn die Annäherung sollte dann leichter erfolgen können. Auf der anderen Seite bewirkt aber der Einbau von Gegenionen in die Mizelle ein Absinken der cmc und dies führt zu einer Verkleinerung der Ionenstärke. Bei gleicher Ladung und sinkender Ionenstärke sollte es für ein Tensidmonomeres schwieriger werden, sich der Mizelloberfläche zu nähern; dies macht sich im Absinken der k^+ -Werte bemerkbar. Beide Effekte kompensieren sich offensichtlich zum großen Teil.

Wie bereits erwähnt, ist die Änderung der k^-/n -Werte größer als die der k^+ -Werte. Es ist anzunehmen, daß die größere Änderung von k^-/n mit der Änderung des elektrostatischen Potentials in der Doppelschicht der Mizelloberfläche zusammenhängt. Die Dissoziationsgeschwindigkeit eines Monomeren aus der Mizelle hängt ja von diesem Doppelschichtpotential ab und damit also davon, wieviele Gegenionen in die Mizelle eingebaut sind. Aufschluß darüber geben die Leitfähigkeitsmessungen. Aus ihnen läßt sich ablesen, daß der Dissoziationsgrad der Mizelle mit zunehmender Hydrophobie des Gegenions abnimmt. Daraus folgt, daß die Gegenionen wie PeS^- , MB^- und BS^- zu einem großen Teil fest in die Mizelle eingebaut werden. Damit verkleinert sich die mizellare Oberflächenladung. Demzufolge findet auch eine geringere Abstoßung zwischen den Monomeren und der Mizelle statt, d.h. die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten nehmen ab.

Interessant ist auch die große Abhängigkeit der k^-/n -Werte von der Kettenlänge. Leider waren diese vergleichenden Messungen nur bei den Tensiden LPMB - MPMB möglich. Hier nehmen die k^-/n -Werte in der Reihenfolge C_{12} - C_{14} -Tensid um den Faktor 18 ab.

Aus den Tabellen 16 und 17 ist zu entnehmen, daß sowohl die k^-/n - als auch die k^+ -Werte temperaturabhängig sind. Aus ihnen lassen sich die thermodynamischen Größen ableiten, die bei der Mizellbildung auftreten. Dies soll zusammenfassend in einem späteren Kapitel geschehen.

ac) Diskussion der n-Werte

Es wurde der Versuch unternommen, die mittlere Aggregationszahl aus dem kinetischen Datenmaterial zu berechnen. Dies war nur für Systeme möglich, bei denen sowohl die schnelle wie die langsame Relaxationszeit bekannt sind. (LPMB, MPMS, MPÄS, MPPrS, MPBuS und MPABS).

Für $1/\tau_2$ folgt an der cmc:

$$(1/\tau_2)_{\text{cmc}} = \frac{1}{R \cdot c_3}$$

Mit $R = \frac{1}{c_i \cdot k}$ und der Annahme, daß die Verteilung der

Mizellen einer Gauß-Verteilung entspricht folgt für die Teilchenkonzentration am Aggregationsminimum:

$$c_i = c_{\text{max}} \cdot e^{-1/2 \cdot \left(\frac{\Delta n}{\sigma}\right)^2}$$

wobei c_{max} durch $c_3/2\sigma$ ersetzt werden kann.

Diese Umformung in die Ausgangsgleichung eingesetzt ergibt:

$$1/\tau_{2\text{cmc}} = \frac{k}{2\sigma} \cdot e^{-1/2 \cdot \left(\frac{\Delta n}{\sigma}\right)^2}$$

Es gilt: $\Delta n = n-i$ i = Keimaggregationszahl

Wie aus obiger Gleichung ersichtlich läßt sich nun die mittlere Aggregationszahl auf Grund kinetischer Messungen berechnen.

Die Keimaggregationszahl bei den Laurylpyridinium-Mizellen mit aliphatischen Sulfonsäuren als Gegenionen beträgt $i = 8$, bei den Myristylpyridinium-Mizellen mit denselben Gegenionen $i = 7$, wie aus der Auftragung $\log 1/\tau_2$ gegen $\log \text{cmc}$ ersichtlich.

Für Tenside MPB, MPMB, MPBS und MPTS wurden die Literaturwerte genommen, wie sie für äquivalente Halogenide bzw.

Sulfate bekannt sind (42). Alle vorhandenen n-Werte sind aus den Tabellen zu entnehmen.

Wenn man auch die aus kinetischen Daten ermittelten n-Werte kritisch betrachten muß, so ist es doch interessant festzustellen, daß sie in der Größenordnung jener liegen, die direkt aus Lichtstreuexperimenten erhalten werden. Insgesamt erkennt man, daß die aus den τ -Werten berechneten n-Werte etwas niedriger liegen als jene, die aus Lichtstreuexperimenten bestimmt wurden.

Dies läßt vermuten, daß die eingangs erwähnten Annahmen bei den Zeitgleichungen zu streng waren. Allerdings ist es möglich, daß die Mizellen bei niedrigeren Konzentrationen tatsächlich etwas kleiner sind als dies bei höheren Totalkonzentrationen der Fall ist, die für Lichtstreuexperimente erforderlich sind.

Trotz gewisser Unsicherheiten zeigen die berechneten n-Werte jenes Verhalten, wie es aus der Literatur bekannt ist. Je hydrophober ein Gegenion ist, desto mehr wird es eingebaut. Dies führt zu einer steigenden Absättigung der mizellaren Oberflächenladung und das Tensid wird den Neutraltensiden ähnlicher, d.h. die Aggregationszahl nimmt zu. Auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit zeigen die berechneten n-Werte ein ähnliches Verhalten wie die Literaturwerte: n nimmt bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C um etwa 10% ab.

ad) Diskussion der σ und σ^2/n - Werte

In den Tabellen 16 und 17 sind die σ^2/n -Werte für alle gemessenen Tenside eingetragen. Man erkennt, daß diese Werte mit zunehmender Hydrophobie der Gegenionen kleiner werden.

Eine Abhängigkeit der σ^2/n -Werte von den Gegenionen erhielten H. Hoffmann et al bei Messungen an C_{14}^- und C_{16}^- -Pyridiniumhalogeniden (27).

In diesen Fällen handelte es sich allerdings um Tenside mit hydrophilen Gegenionen. Im Fall der Laurylpyridiniumjodide lagen dabei die σ^2/n -Werte eindeutig höher als für die Chloride und Bromide, was auf die Charge-Transfer-Wechselwirkung bei den J^- -Ionen zurückgeführt wurde. Diese Wechselwirkung verursacht eine feste Anlagerung der Jodidionen an die Mizelle und führt dadurch zu einer Verringerung der Ladungsdichte auf der Mizelloberfläche (46, 47). Die vorliegenden Messungen an Tensiden mit hydrophoben Gegenionen wie PS^- , BS^- , TS^- , B^- und MB^- zeigen im Gegensatz zu den Jodidionen extrem kleine σ^2/n -Werte, obwohl diese auch eingebaut werden und die Ladungsdichte verkleinern.

Eine befriedigende Erklärung dieses Befundes kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden. Eine Klärung könnten Lichtstreuexperimente bringen. Mit den so erhaltenen n -Werten könnte man entscheiden, ob die relativ kleinen σ^2/n -Werte für hydrophobe Gegenionen von σ oder n verursacht werden.

b) Relaxationszeit τ_2

ba) Berechnung der R-Werte

Die Abbildungen 17 bis 31 zeigen die Konzentrationsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der gemessenen Systeme. Mit Hilfe der Relaxationsgleichung für τ_2 lassen sich die R-Werte berechnen.

$$1/\tau_2 = \frac{1}{R \cdot c_3} \cdot \frac{c_1 + n^2 c_3}{c_1 + \sigma^2 c_3} ; \quad c_3 = (c_o - c_{cmc})/n$$

$$c_1 = c_{mc}$$

Nach der Theorie ergibt sich die große Abhängigkeit des langsamen Effekts von der Kettenlänge, der ionogenen Kopfgruppe und der Gegenionen durch die Abhängigkeit des Widerstandes R von diesen Parametern.

Die mittlere Aggregationszahl, die Verteilungsbreite sowie die Dissoziations- und Assoziationskonstanten ändern sich nämlich bei Variation obengenannter Parameter nur wenig. Auf die systemspezifische Temperaturabhängigkeit wurde bereits hingewiesen. Auch diese kommt über die T-Abhängigkeit von R zustande.

Zur Berechnung wird obengenannte Relaxationsgleichung nach R aufgelöst und die experimentell ermittelten Werte für τ_2 eingesetzt. Die auftretenden σ - und n -Werte wurden aus den τ_1 -Berechnungen übernommen. Die erhaltenen R-Werte sind in den Tabellen 18 und 19 zusammengefaßt.

bb) Temperaturabhängigkeit der R-Werte

Die Temperaturabhängigkeit der langsamen Relaxationszeit läßt sich ebenfalls auf die Abhängigkeit des R-Terms zurückführen. In der Gleichung $R = 1/k^- \cdot c_1$ nehmen die k^- -Werte sowohl bei den Tensiden mit hydrophilen als auch

Tabelle 18: R-Werte für $C_{12}H_{25}Py^+$ - Tenside mit verschiedenen Gegenionen bei $T = 10$ ($^{\circ}C$). $n = 73$
 $\sigma = 13$
 Die angegebenen Werte sind jeweils 10, 30, 50 und 70% oberhalb der cmc.

Gegenion	cmc (mol/l)	c_o (mol/l)	R (s•l/mol)
$CH_3SO_3^-$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$	2,0
		2,55 "	1,0
		2,9 "	1,0
		3,3 "	1,0
$C_2H_5SO_3^-$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	32,0
		2,1 "	6,0
		2,5 "	4,0
		2,8 "	3,0
$C_3H_7SO_3^-$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	137,0
		1,8 "	83,0
		2,0 "	66,0
		2,3 "	57,0
$C_4H_9SO_3^-$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^3$
		1,3 "	1,6 "
		1,5 "	1,3 "
		1,7 "	1,0 "
$C_5H_{11}SO_3^-$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$86,6 \cdot 10^3$
		7,7 "	22,3 "
		8,85 "	6,9 "
		10,0 "	3,0 "
$H_2N-C_6H_4-SO_3^-$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^3$
		1,3 "	1,5 "
		1,5 "	1,4 "
		1,7 "	1,3 "
$C_6H_5-SO_3^-$	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^4$
		6,44 "	1,1 "
		7,4 "	0,4 "
		8,4 "	0,1 "

Fortsetzung Tabelle 18:

Gegenion	cmc (mol/l)	c _O (mol/l)	R (s•l/mol)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$37,3 \cdot 10^4$
		3,8 "	1,1 "
		4,4 "	0,3 "
		4,9 "	0,1 "
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}^-$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$18,0 \cdot 10^4$
		7,5 "	4,9 "
		8,6 "	2,1 "
		9,8 "	0,8 "
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$15,1 \cdot 10^4$
		4,8 "	3,5 "
		5,6 "	1,2 "
		6,3 "	0,5 "

Tabelle 19: R-Werte für $C_{14}H_{29}Py^+$ -Tenside mit verschiedenen Gegenionen bei $T = 15$ ($^{\circ}C$).
Die angegebenen Werte sind jeweils 10, 30, 50 und 70% oberhalb der cmc.

Gegenion	cmc (mol/l)	c_o (mol/l)	n	σ	R (s·l/mol)
$CH_3SO_3^-$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$	38	9,15	163,0
		6,0 "			83,0
		6,9 "			66,0
		7,8 "			62,0
$C_2H_5SO_3^-$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	40	8,7	$8,6 \cdot 10^2$
		5,2 "			5,4 "
		6,0 "			4,3 "
		6,8 "			3,2 "
$C_3H_7SO_3^-$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	48	8,8	$2,5 \cdot 10^4$
		4,0 "			1,4 "
		4,6 "			1,2 "
		5,2 "			1,1 "
$C_4H_9SO_3^-$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	53	8,5	$12,9 \cdot 10^5$
		3,0 "			12,1 "
		3,5 "			10,0 "
		3,9 "			8,0 "
$H_2N-C_6H_4-SO_3^-$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$	56	9,2	$10,3 \cdot 10^5$
		3,1 "			8,4 "
		3,6 "			6,5 "
		4,1 "			5,1 "

mit hydrophoben Gegenionen mit steigender Temperatur nur geringfügig zu; demzufolge muß die große R-Abhängigkeit in der Konzentration c_i begründet sein. Da mit steigender Temperatur c_i zunimmt, die Monomerenkonzentration aber praktisch konstant bleibt, folgt daraus unmittelbar, daß bei Erhöhung der Temperatur die Stabilitätskonstanten für die Einzelschritte der Keimbildung zunehmen, d.h. die Keimbildung erfolgt endotherm. Aus Tabelle 20 geht hervor, daß die R-Werte von LPPrS und LPB eine andere Temperaturabhängigkeit zeigen. So unterscheidet sich R bei dem noch relativ hydrophilen Gegenion Propansulfonat um ungefähr den Faktor 14 bei Übergang von 5°C auf 20°C, während bei dem hydrophoben Gegenion Benzoat dieser Faktor innerhalb des gleichen Temperaturbereichs 6 beträgt.

bc) Konzentrationsabhängigkeit der R-Werte

Betrachtet man die Konzentrationsabhängigkeit der langsamen Relaxationszeit bei den gemessenen Tensiden, so fällt auf, daß es zwei Gruppen gibt: $1/\tau_2$ ist bei Tensiden mit hydrophilen Gegenionen wenig konzentrationsabhängig, mit hydrophoben Gegenionen stark konzentrationsabhängig.

Innerhalb der Reihenfolge Methansulfonat bis Pentansulfonat verkleinern sich die c_i - und cmc-Werte.

Damit kann jedoch nicht der konzentrationsabhängige Kurvenverlauf von LPPeS erklärt werden. Der Grund hierfür muß im Verhalten des Keimes und damit in R gesucht werden.

Betrachtet man bei Gegenwart hydrophober Gegenionen die Konzentration c_i am Aggregationsminimum so gilt:

$$c_i = \text{cmc}^i \cdot K_1^{(i-1)} \cdot c_I^m \cdot K_m$$

m = Zahl der an den Keim gebundenen Gegenionen

K_m = Assoziationskonstante

c_I = Gegenionenkonzentration

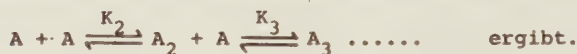
$K_1^{(i-1)}$ = Gesamtgleichgewichtskonstante der Keimaggregate

Tabelle 20: Temperaturabhängigkeit der R-Werte (s•l/mol)

T (°C)	5	10	15	20
c _O LPPrS				
1,5 •10 ⁻²	3,9 •10 ²	1,4 •10 ²	53,0	24,0
1,8 "	1,9 "	0,8 "	32,0	13,0
2,0 "	1,6 "	0,6 "	26,0	12,0
2,3 "	1,4 "	0,5 "	23,0	11,0

c _O LPB				
6,3 •10 ⁻³	40,6 •10 ⁴	18,0 •10 ⁴	7,1 •10 ⁴	4,9 •10 ⁴
7,5 "	8,1 "	4,9 "	2,5 "	1,4 "
8,6 "	3,6 "	2,1 "	1,2 "	0,6 "
9,8 "	1,4 "	0,8 "	0,5 "	0,3 "

aus 1 Monomeren, die sich als Produkt der Einzelstabilitätskonstanten bei Zugrundelegung eines Reaktionsablaufes von



Mit steigender Tensidkonzentration, verbunden mit einer steigenden Gegenionenkonzentration, wird die Ladung des Keims verringert (Abbildung 38 und 39). Dadurch wird die Anlagerung von gleichgeladenen Tensidionen erleichtert, was in einer Vergrößerung der K_1 -Werte zum Ausdruck kommt. Hinzu kommt noch, daß vielleicht auch kleinere Aggregate bereits als Keim wirken können. Daraus folgt eine Zunahme von c_1 , was eine Abnahme von R zur Folge hat. Das Resultat ist eine Beschleunigung der Relaxationszeiten. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von H. Hoffmann et al bei Messungen an den Tensiden $Ni(LS)_2$ und $Co(LS)_2$ erzielt (49).

Die geringe Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 bei Tensiden mit hydrophilen Gegenionen (z.B. Cl^- , Br^- , MS^- , $ÄS^-$, ABS^- usw.) beruht auf der Tatsache, daß die Mizellkeime frei von Gegenionen sind und die damit verbundene c_1 -Beeinflussung entfällt.

c) Der Mizellkeim

ca) Konzentrationsabhängigkeit

Aus den Messungen der langsamen Relaxationszeit τ_2 lassen sich Aussagen über den Mizellkeim gewinnen (50). In Abbildung 40 ist $\log 1/\tau_2$ gegen $\log \text{cmc}$ aufgetragen. Zum Vergleich wurden die von H. Hoffmann (27) erhaltenen Ergebnisse der entsprechenden LPy^+ - und MPy^+ -Halogenide eingetragen. Alle Systeme, bei denen die $1/\tau_2$ gegen c_o^- Kurven wenig konzentrationsabhängig sind, liegen auf einer Geraden. Dieses Verhalten zeigen die LPy^+ - und MPy^+ -Mizellen mit den Gegenionen Methansulfonat bis Butansulfonat und p-Aminobenzolsulfonat. Weiterhin zeigt diese Abbildung, daß nicht alle vermessenen Tenside auf der erwähnten Geraden liegen. Ihre $1/\tau_2$ -Werte liegen alle höher als jene, die man entsprechend ihrer cmc -Werte auf der eingezeichneten Geraden erwarten würde. Dies zeigt, daß die Kinetik der Tenside mit hydrophilen Gegenionen einen Grenzfall darstellt. Der Grund für das unterschiedliche kinetische Verhalten muß im Mizellkeim liegen. Aufschluß darüber geben uns die in Abbildung 40 eingezeichneten Geraden. Man erhält sowohl für die LPy^+ - als auch für die MPy^+ -Mizellen eine Geradensteigung $i=10$, d.h. der Keim wird aus 10 Tensidmonomeren gebildet.

Aus der Ableitung der Relaxationsgleichung für $1/\tau_2$ gilt für R am Minimum der Verteilungskurve:

$$R = \Sigma 1/k_s^- \cdot \bar{A}_2$$

Ersetzt man die Summe der Konzentration $\bar{A}_2$ durch ein Aggregat mit einer mittleren Aggregationszahl (i) als Minimum, so lautet die Gleichung

$$R = 1/k_i \cdot c_i \qquad k_i = \text{zugehörige Geschwindigkeitskonstante}$$

Da die Gleichgewichtskonstante am Verteilungsminimum gleich der des Maximums ist und außerdem angenommen werden kann,

daß die k^+ -Werte für beide Positionen etwa gleich sein sollen, kann k^- aus der τ_1 -Diskussion gleich k_1 gesetzt werden, da sich die jeweiligen diffusionskontrollierten k^+ -Werte nur wenig ändern. Um eine Vorstellung von der Größe der Konzentration c_1 zu vermitteln, soll c_1 für MPPrS bei einer bestimmten Konzentration oberhalb der cmc berechnet werden. Durch Einsetzen der entsprechenden Werte erhält man für MPPrS: $c_1 = 1,2 \cdot 10^{-11}$ (mol/l) bei $T = 15$ ($^{\circ}\text{C}$).

Man erkennt, daß die kleinen Aggregate in sehr geringer Konzentration vorliegen. Jede sich ab- oder aufbauende Mizelle muß diese Engstelle durchlaufen und jede Änderung dieser Konzentration wirkt sich dabei auf die Kinetik der Mizellbildung aus.

Diese ersten Aggregate stehen untereinander und mit den Monomeren im Gleichgewicht. Ihre Stabilitätskonstanten sind von ähnlicher Größe. Man erhält:

$$c_i = K_i^{(i-1)} \cdot \text{cmc}^i$$

i : Zahl der Monomeren, die den Keim bilden.

$K_i^{(i-1)}$ = Gesamtgleichgewichtskonstante für die Keimbildung.

Es folgt daraus, daß alle Änderungen, die an den Lösungen vorgenommen werden und einen Einfluß auf die cmc oder auf K_1 haben, die τ_2 -Werte stark beeinflussen. Da τ_2 über diese Gleichung von c_1 abhängt, kann man von dieser Gleichung Gebrauch machen um die Keimaggregationszahl zu bestimmen. Die verschiedenen cmc-Werte waren dabei durch die verschiedenen Gegenionen bedingt.

Dieses Ergebnis muß aber noch korrigiert werden, denn es muß beachtet werden, daß die verschiedenen Mizellkeime bei unterschiedlichen Ionenstärken gebildet wurden, da die Ionenstärke durch die cmc gegeben war. Eine Ionenstärkekorrektur läßt sich normalerweise mit theoretischen und semiempirischen Gleichungen durchführen. Im vorliegenden Fall ist dieses Verfahren jedoch mit Ungenauigkeiten behaftet, da die Konstanten in den entsprechenden Gleichungen nicht genau bekannt sind. Um diese Ungenauigkeiten zu beseitigen wurde vorgezogen, Messungen bei konstanter Ionen-

stärke durchzuführen.

Aufgrund der durchgeführten cmc-Messungen war man in der Lage cmc-Werte der Tenside anzugeben, die sich ergeben, wenn gilt: Summe aus Tensidkonzentration und Salzkonzentration an der cmc des betreffenden Tensids gleich der vorgegebenen Konzentration am Bezugspunkt (cmc von LPMS bzw. MPMS, gestrichelte Linie in Abbildung 4).

Anschließend durchgeführte Relaxationsmessungen mit Salzzusatz zeigten, daß die τ_2 -Werte gegenüber jenen ohne Salzzusatz langsamer wurden. In Abbildung 41 wurden die entsprechenden $\log 1/\tau_2$ -Werte an der cmc gegen $\log$ cmc aufgetragen. Die gemessenen Werte liegen auf einer Geraden, die jedoch eine andere Steigung aufweist, als jene bei den entsprechenden Tensiden ohne Salzzusatz. Die neu erstellten Geraden haben eine Steigung bei LPy^+ -Mizellen $i=8$ und bei MPy^+ -Mizellen $i=7$, d.h. der Keim wird aus 8 bzw. 7 Tensidmonomeren gebildet.

Die cmc läßt sich bekannterweise durch Zugabe eines Salzes erniedrigen. Aus den Änderungen von $1/\tau_2$ der reinen Tenside bei Zugabe entsprechender Gegenionenkonzentrationen lassen sich dann ebenfalls überschlagsmäßig die Keimaggregationszahlen angeben. Es soll gelten:

$$R = 1/(k_i \cdot c_i) = 1/k_i \cdot \text{cmc}_i^i \cdot K_i^{(i-1)}$$

Da bei Salzzugabe $1/\tau_2$ hauptsächlich proportional c_i ist, kann man obenstehende Gleichung vereinfachen zu:

$1/\tau_2 = K_i^{(i-1)} \cdot \text{cmc}_i^i \cdot F$, wobei F alle übrigen Faktoren der Relaxationsgleichung einschließen soll.

Kennt man von einem Tensid die cmc-Werte und die jeweiligen τ_2 -Werte in Abhängigkeit von der Gegenionenkonzentration, so folgt allgemein die Keimaggregationszahl i aus dem Ausdruck:

$$i = \frac{\log 1/\tau_{2I} - \log 1/\tau_{2II}}{\log \text{cmc}_I - \log \text{cmc}_{II}}$$

Hieraus erhält man beispielsweise für LPÄS eine mittlere Keimaggregationszahl $i = 6$; für MPÄS ergibt sich ein Wert $i = 3$.

Im vorliegenden Fall wurden, wie bereits erwähnt, Messungen an reinen Tensiden, an Tensiden mit variabler Ionenstärke und an Tensiden mit konstanter Ionenstärke ausgeführt. Für jedes Tensid erhält man abhängig vom Fremdelektrolytzusatz jeweils eine cmc und die dazugehörige Relaxationszeit.

Trägt man $\log 1/\tau_2$ gegen $\log \text{cmc}$ auf und verbindet diese drei Punkte untereinander, so ergeben sich Geraden, aus deren Steigungen man die jeweilige Keimaggregationszahl ablesen kann. Eigentlich sollte daraus nur eine Keimaggregationszahl entstehen, wenn man betrachtet, daß die Mizellkeimbildung im Bereich II zu finden ist.

Die Experimente zeigen, daß die Keimaggregationszahl i , die bei konstanter Ionenstärke ermittelt wurde niedriger liegt als jene, die bei Tensiden ohne Salzzusatz ermittelt wurde; sie hat jedoch einen höheren Wert als bei Tensiden mit variablem Salzzusatz. Daraus folgt, daß obengenannte Gleichung eine Vereinfachung darstellt, da die Aktivitätskoeffizienten der Lösungen nicht berücksichtigt wurden. Es muß also in obengenannter Gleichung eine Ionenstärkekorrektur vorgenommen werden.

Da bei den Messungen bei konstanter Ionenstärke $J = \text{const.}$ ist folgt daraus unmittelbar, daß der Aktivitätskoeffizient $f = \text{const.}$ ist. Dies bedeutet, daß die erhaltenen Keimaggregationszahlen dem tatsächlichen Verhalten der Tenside entsprechen.

Bei den ermittelten Keimaggregationszahlen ohne bzw. mit Salzzusatz muß eine Aktivitätskoeffizientenkorrektur in der Gleichung für i vorgenommen werden. Man kann zeigen, daß bei zu großen i -Werten die jeweilige cmc-Differenz um den Unterschied der Aktivitätskoeffizienten verringert werden muß. Entsprechendes gilt bei zu kleinen i -Werten.

Betrachtet man die Konzentration c_i am Aggregationsminimum, so hängt diese bekanntermaßen von der Gleichgewichtskonstanten K_i , der cmc und der Ionenstärke J ab. Es gilt:

$$K_i = K_{i_0} \cdot e^{a\sqrt{J}} \text{ bzw. } c_i = (\text{cmc} \cdot K_{i_0} \cdot e^{a\sqrt{J}})^i$$

Da die Gleichgewichtskonstante K_i konstant ist, ändert sich somit abhängig von der Ionenstärke J und der Keimaggregationszahl i die Konzentration c_i am Minimum. Hierbei zeigt sich, daß die c_i -Werte, ermittelt bei konstanter Ionenstärke, dem tatsächlichen Verhalten der Tenside entsprechen.

cb) Gegenionenassoziationszahl

Sind Gegenionen am Keim gebunden, muß für die Keimkonzentration gelten:

$$c_i = \text{cmc}^i \cdot K^{(i-1)} \cdot c_I^m \cdot K_m$$

c_I = Konzentration an hydrophoben Gegenionen

m = Zahl der an den Keim gebundenen Gegenionen

Unter der Voraussetzung, daß für ein bestimmtes Konzentrationsintervall der Ausdruck $K^{(i-1)} \cdot \text{cmc}^i$ konstant ist und die Änderung von $1/\tau_2$ allein durch c_I^m verursacht wird, folgt:

$$\frac{1/\tau_2}{1/\tau_{2\text{cmc}}} = \frac{c_I^m}{c_{I\text{cmc}}^m} = \frac{(c_{I\text{cmc}} + \Delta c_I)^m}{c_{I\text{cmc}}^m}$$

$$\text{oder } \log (1/\tau_2 / 1/\tau_{2\text{cmc}}) = m \cdot \frac{(c_{I\text{cmc}} + \Delta c_I)}{c_{I\text{cmc}}}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Zahl der Gegenionen bestimmen, die mit dem Keim der Mizellen assoziiert sind unter der Voraussetzung, daß die Konzentration an freien Ionen als Funktion der Tensidkonzentration bekannt ist. Aufschluß darüber erhält man aus den Leitfähigkeitsmessungen.

Sieht man die Monomerenkonzentration oberhalb der cmc als konstant an und vernachlässigt den Beitrag der Mizellen zur Leitfähigkeit, so hängt die Änderung der Leitfähigkeit mit der Änderung der Gegenionen zusammen.

Die relative Änderung der Gegenionenkonzentration erhält man als $(\kappa + \Delta\kappa)/\kappa$, wobei κ die Leitfähigkeit der Gegenionen an der cmc und $\Delta\kappa$ die gesamte Leitfähigkeitsänderung bei

einer beliebigen Konzentration oberhalb der cmc ist. In Abbildung 38 sind die entsprechenden Werte für die Laurylpyridinium-Mizellen mit variierenden Gegenionen aufgezeichnet. Um eindeutige Aussagen bezüglich $1/\tau_2$ machen zu können wurde ein Bezugspunkt 20% oberhalb der cmc gewählt. Aus den Steigungen der abgebildeten Geraden erhält man die Assoziationszahlen m der Gegenionen im Keim.

Man erkennt sofort, daß mit zunehmender Hydrophobität der Gegenionen ihre Anzahl im Keim zunimmt. Daraus folgt eine immer größer werdende Absättigung der vorhandenen positiven Keimladung. Diese Assoziation der Gegenionen kann sogar zu einer gegenüber der fertigen Mizelle entgegengesetzten Aufladung des Keims führen. Dies ist der Fall beim Toluolsulfonat-Anion.

Von Interesse ist auch die Temperaturabhängigkeit der Gegenionenassoziationszahl. In Abbildung 39 ist diese Abhängigkeit am Gegenion Benzolsulfonat dargestellt.

Die aus den Steigungen ermittelten m -Werte fallen bei zunehmender Temperatur von $m = 16$ bis $m = 12$. Dies läßt den Schluß zu, daß der Einbau von Gegenionen in den Keim ein exothermer Prozeß sein muß.

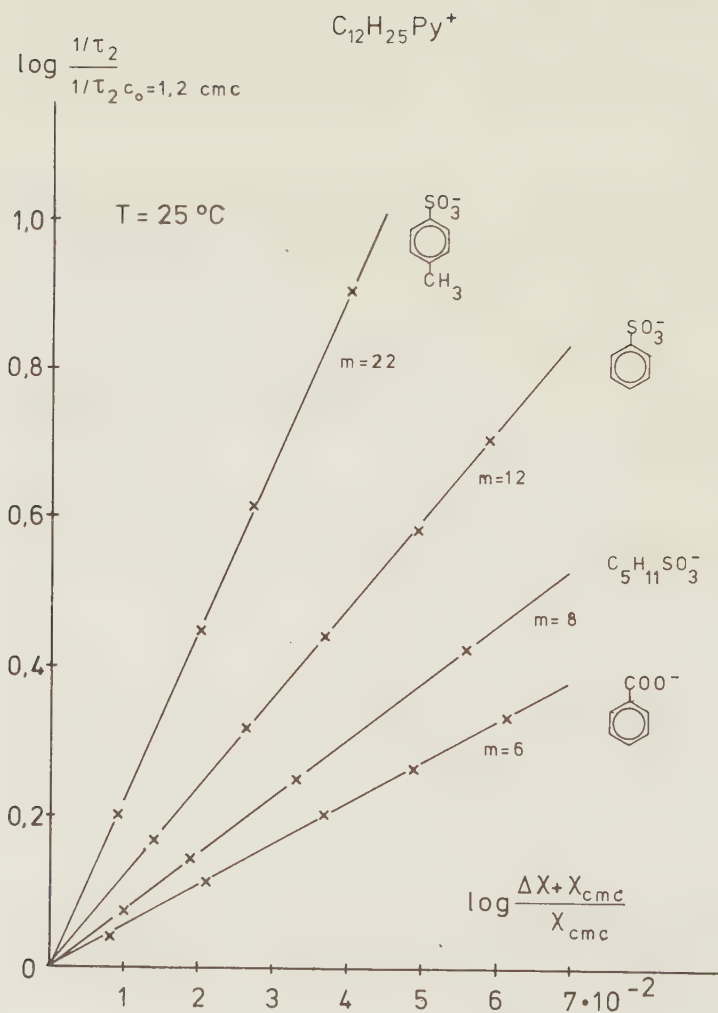


Abbildung 38: Auftragung

$$\log \frac{1/\tau_2}{1/\tau_2 c_o = 1,2 \cdot \text{cmc}} = f \left(\log \frac{\Delta x + x_{\text{cmc}}}{x_{\text{cmc}}} \right)$$

für LPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

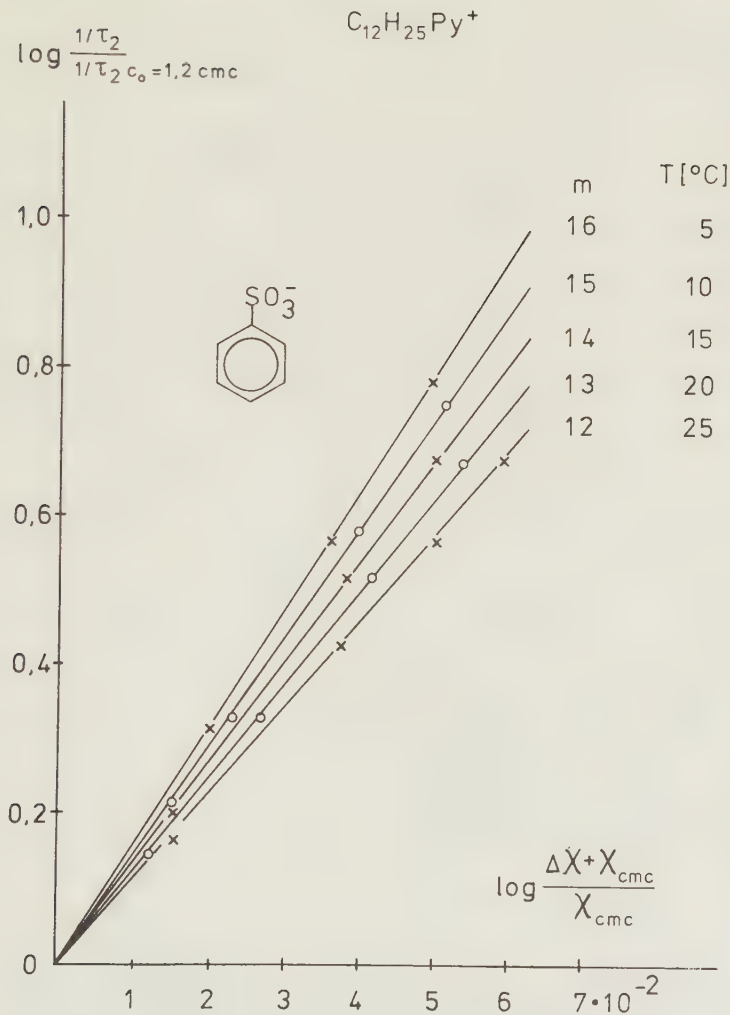


Abbildung 39: Auftragung

$$\log \frac{1/\tau_2}{1/\tau_2 c_0 = 1,2 \cdot \text{cmc}} = f \left(\log \frac{\Delta\chi + \chi_{cmc}}{\chi_{cmc}} \right)$$

für das Tensid LPBS

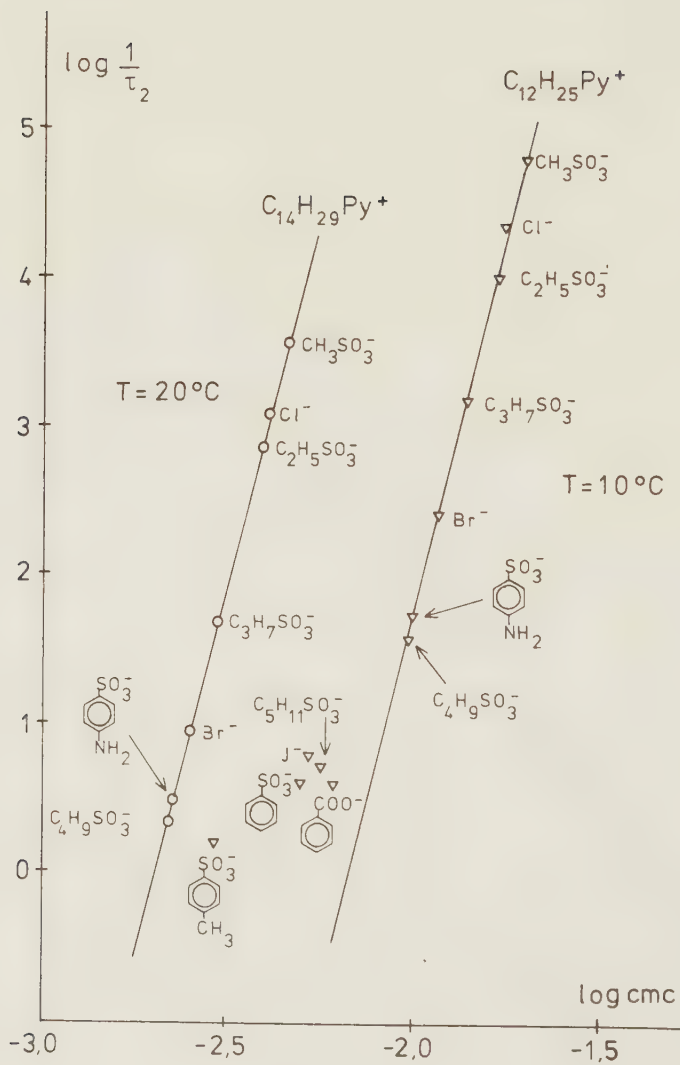


Abbildung 40: Auftragung $\log 1/\tau_2 = f(\log \text{cmc})$ für LPy^+ - und MPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

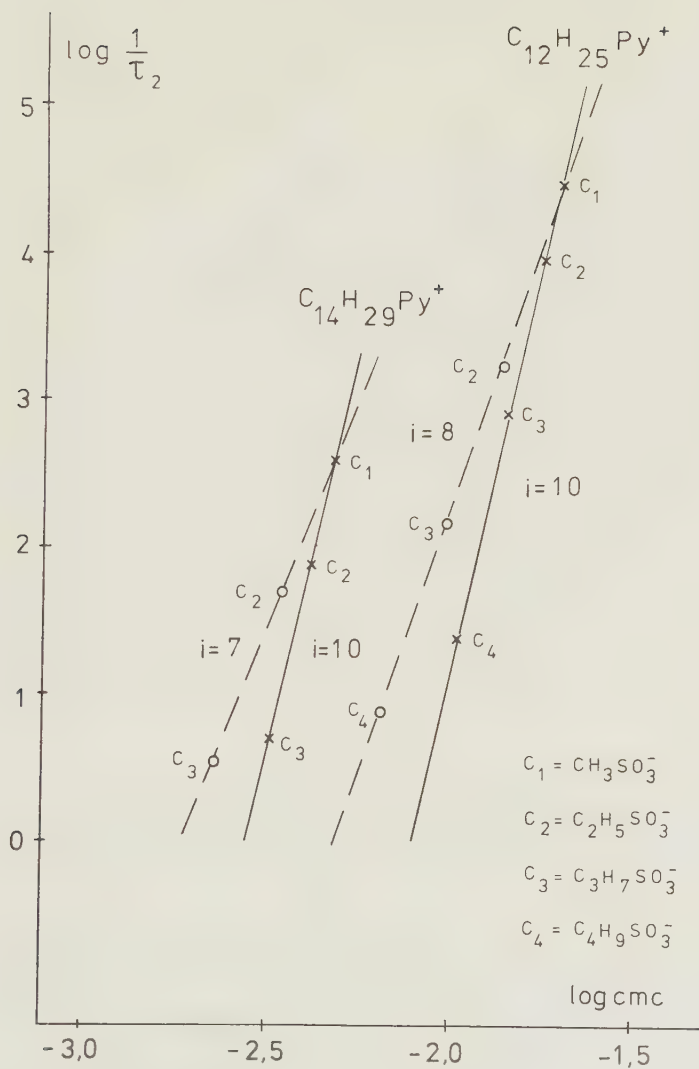


Abbildung 41: Auftragung $\log 1/\tau_2 = f(\log \text{cmc})$ für LPy^+ - und MPy^+ -Mizellen mit den Gegenionen der aliphatischen Sulfonsäuren

cc) Keimbildungsenthalpien

Betrachtet man die gemessenen Tensidsysteme bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit, so lassen sich Aussagen über die Keimbildungsenthalpie machen. Aus den entsprechenden Arrhenius-Auftragungen erhält man die in Tabelle 21 zusammengestellten Keimbildungsenthalpien für die Lauryl- und Myristylpyridinium-Verbindungen. Man erkennt, daß Tenside, bei denen keine Gegenionenassoziation im Keim vorliegt, hohe positive ΔH -Werte aufweisen. Diese endotherme Reaktionsenthalpie kann als Reaktionswärme aufgefaßt werden, die dem System zugeführt werden muß, damit das um eine hydrophobe Gruppe strukturierte Wasser schmilzt, ehe sich zwei Kohlenwasserstoffketten aneinanderlagern können. Auf Grund der geringen Anzahl von Monomeren, die den Keim bilden, und der langen aliphatischen Kohlenwasserstoffketten der Tenside, ist es aus sterischen Gründen nicht möglich, sämtlich strukturiertes Wasser von den Alkylketten zu entfernen. Dies geschieht jedoch, wenn die Mizelle wächst. Hat die Mizelle nun ihre volle Größe erreicht, so ist es möglich, daß die Alkylketten der Tenside in das Innere der Mizelle eingebaut werden, während die ionischen Kopfgruppen mit dem sie umgebenden Wasser in Kontakt stehen. Nun erhält man negative Reaktionsenthalpien für den Einbau eines Monomeren in die Mizelle.

Betrachtet man die Keimbildungsenthalpien für Tenside mit hydrophoben Gegenionen so fällt auf, daß die entsprechenden Reaktionsenthalpien sehr viel weniger endotherm sind als dies bei hydrophilen Gegenionen der Fall ist.

Die Abnahme der ΔH -Werte erfolgt umso schneller, je hydrophober das Gegenion ist. Wie aus der Temperaturabhängigkeit der Assoziationszahl von Gegenionen an den Keim ersichtlich, ist diese Anlagerung ein exothermer Prozeß. Dies läßt sich mit einer Art Kondensationswärme erklären, die auftritt, wenn ein in Wasser gelöstes Molekül in die organische Phase, die die Kohlenwasserstoffketten bilden, übertritt. Diesen Effekt findet man bei Tensiden mit hydrophoben Gegenionen.

Tabelle 21: Keimbildungsenthalpien von $C_{12}H_{25}Py^+$ - und $C_{14}H_{29}Py^+$ - Tensiden mit verschiedenen Gegenionen

$C_{14}H_{29}Py^+$		$C_{12}H_{25}Py^+$	
Gegenion	ΔH (kcal/mol)	Gegenion	ΔH (kcal/mol)
$CH_3SO_3^-$	$29,0 \pm 1$	$CH_3SO_3^-$	$30,0 \pm 1$
Cl^-	$29,0 \pm 1$	$C_2H_5SO_3^-$	$30,0 \pm 1$
$C_2H_5SO_3^-$	$29,0 \pm 1$	$C_3H_7SO_3^-$	$29,0 \pm 1$
$C_3H_7SO_3^-$	$28,0 \pm 1$	$C_4H_9SO_3^-$	$29,0 \pm 1$
$C_4H_9SO_3^-$	$30,0 \pm 1$	$H_2N-C_6H_4SO_3^-$	$34,5 \pm 1$
$H_2N-C_6H_4-SO_3^-$	$30,0 \pm 1$	$C_6H_5-COO^-$	$20,0 \pm 1$
		$C_6H_5-SO_3^-$	$15,0 \pm 1$
		$H_3C-C_6H_4-COO^-$	$14,0 \pm 1$
		$H_3C-C_6H_4-SO_3^-$	$10,0 \pm 1$

Dieser exotherme Prozeß verringert die hydrophobe endotherme Reaktionswärme der Keimbildung und führt daher zu einer geringeren Temperaturabhängigkeit von τ_2 .

3) Ableitung und Diskussion thermodynamischer Größen der Mizellbildung

Ein entscheidender Vorteil kinetischer Messungen ist es, daß Aussagen über thermodynamische Größen gemacht werden können, die nicht nur Gesamtvorgänge (wie bei thermodynamischen Messungen) sondern auch die entsprechenden Einzelschritte bei der Mizellbildung und Mizelldissoziation betreffen.

Zunächst sollen die Enthalpiewerte der Mizellbildung besprochen werden. Diese Größe setzt sich aus verschiedenen Einzelgrößen zusammen. Sie sollen anhand des Einbaus eines Monomeren in die Mizelle diskutiert werden.

Man betrachtet dabei die Annäherung eines Monomeren aus der Lösung zunächst bis auf einen Abstand d an die Mizelle, von dem aus das Monomere in die Mizelle eingebaut werden kann. Aus der Temperaturabhängigkeit der k^+ -Werte läßt sich nach der Gleichung:

$$k^+ = \frac{4nd}{1000} \cdot (D_A + D_M) \cdot N_L \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

und der Beziehung $E_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$ die Enthalpie ΔH_1 für die Annäherung eines Monomeren bis an den Rand der Mizelle berechnen. Trägt man die $\ln k^+$ -Werte verschiedener Tenside gegen die reziproke Temperatur auf, so ergeben sich Geraden, aus deren Steigung die Summe der Aktivierungsenthalpie ΔH_1 und der Aktivierungsenthalpie der Diffusion ΔH_D ermittelt werden kann. Somit ergeben sich bei allen gemessenen Tensiden für ΔH_1 nach der Beziehung $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_D$ Werte, die in den Tabellen 22 und 23 zusammengefaßt sind. Aus den angegebenen Größen wird deutlich, daß die Annäherung eines Monomeren an die Mizelle ein endothermer Prozeß ist.

Tabelle 22: Mizellbildungsenthalpien von $C_{14}H_{29}Py^+$ -Tensiden mit verschiedenen Gegenionen

Gegenion	ΔH_2 (kcal/mol)	ΔH_1 (kcal/mol)	$\Delta H_{Miz.}$ (kcal/mol)
$CH_3SO_3^-$	$5,7 \pm 1,0$	$4,5 \pm 1,0$	$-1,2 \pm 1,0$
$C_2H_5SO_3^-$	$6,8 \pm 1,0$	$4,7 \pm 1,0$	$-2,1 \pm 1,0$
$C_3H_7SO_3^-$	$8,2 \pm 1,0$	$5,0 \pm 1,0$	$-3,2 \pm 1,0$
$C_4H_9SO_3^-$	$9,0 \pm 1,0$	$5,7 \pm 1,0$	$-3,3 \pm 1,0$
$C_5H_{11}SO_3^-$	$9,5 \pm 1,0$	$6,5 \pm 1,0$	$-3,0 \pm 1,0$
$H_2N-C_6H_4SO_3^-$	$6,5 \pm 1,0$	$3,0 \pm 1,0$	$-3,5 \pm 1,0$
$C_6H_5SO_3^-$	$5,6 \pm 1,0$	$3,8 \pm 1,0$	$-1,8 \pm 1,0$
$H_3C-C_6H_4-SO_3^-$	$4,4 \pm 1,0$	$2,3 \pm 1,0$	$-2,1 \pm 1,0$
$C_6H_5-COO^-$	$4,8 \pm 1,0$	$6,4 \pm 1,0$	$-2,4 \pm 1,0$
$H_3C-C_6H_4-COO^-$	$3,7 \pm 1,0$	$1,8 \pm 1,0$	$-1,9 \pm 1,0$

Tabelle 23:

Mizellbildungsenthalpie von $C_{12}H_{25}Py^+ H_3C-C_6H_4COO^-$

ΔH_2 (kcal/mol)	ΔH_1 (kcal/mol)	$\Delta H_{Miz.}$ (kcal/mol)
$5,2 \pm 1,0$	$3,5 \pm 1,0$	$-1,7 \pm 1,0$

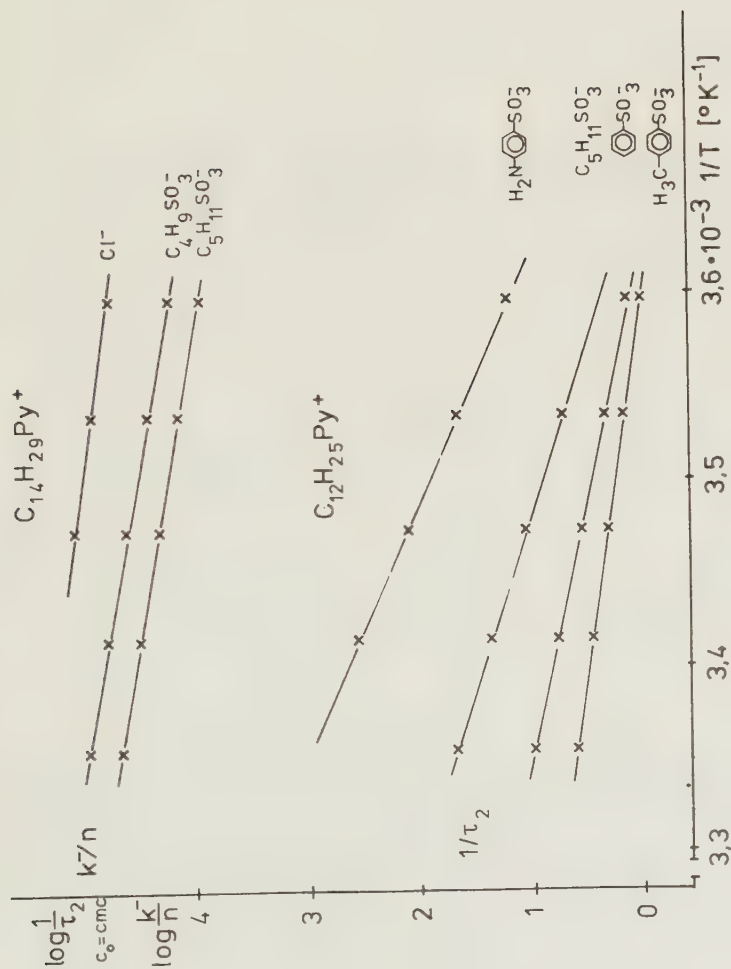


Abbildung 42: Auftragung $\log 1/\tau_2$ bzw. $\log k^-/n = f(1/T)$ für LPy^+ - und MPy^+ -Mizellen mit verschiedenen Gegenionen

Für den eigentlichen Einbau der Monomeren in die Mizelle ergibt sich die Enthalpie ΔH_2 . Aus den Beziehungen

$$k^- = n \cdot D/l^2 \cdot e^{-\epsilon_2/RT} \quad \text{und}$$

$$\epsilon_2 = \Delta H_2 - T\Delta S \quad \text{erhält man:}$$

$$k^-/n = D/l^2 \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H_2/RT}$$

ϵ_2 ist dabei die freie Energie, die nötig ist, um ein Monomeres aus dem energieärmsten Zustand in der Mizelle fast ganz aus der Mizelle herauszubringen. l stellt die Strecke dar, die von der letzten CH_2 - Gruppe zurückgelegt werden muß, um die Mizelle zu verlassen.

Trägt man nun $\ln k^-/n$ gegen $1/T$ auf (Abbildung 42), so ergeben sich Geraden, aus deren Steigung man ΔH -Werte erhält, die sich wiederum aus der bekannten Aktivierungsenthalpie der Diffusion ΔH_D (+ 4 Kcal) und der Reaktionsenthalpie für den Austritt eines Monomeren aus der Mizelle ΔH_2 zusammensetzen. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 22 und 23 zusammengefaßt.

Die angegebenen Werte verdeutlichen, daß die Dissoziation endotherm ist: demzufolge ist $-\Delta H_2$ gleich der Enthalpie für den Einbau eines Monomeren in die Mizelle. Wie ersichtlich ist dieser Vorgang exotherm.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese ΔH_2 - Werte aus den k^-/n -Werten erhalten wurden, die direkt aus den Auftragungen von $1/\tau_1$ gegen c_0 entnommen wurden. Damit sind diese Werte einerseits nicht mit einem Fehler behaftet, der aus der nur ungenauen Kenntnis von n entspringt, und andererseits ist auch die aus der Literatur bekannte Temperaturabhängigkeit von n berücksichtigt (30).

Trotz der Tatsache, daß die ΔH_2 -Werte stark exotherm sind, erhält man nur schwach negative ΔH_{Miz} -Werte für die Gesamtbildungsenthalpien. Ihre Werte sind in den Tabellen 22 und 23 aufgezeigt.

Betrachtet man nun alle erhaltenen Enthalpiewerte so läßt sich

feststellen, daß sie von gleicher Größenordnung sind. Dies gilt sowohl für Tenside mit hydrophilen wie hydrophoben Gegenionen. Zwar nehmen die Absolutwerte bei den aliphatischen Sulfonsäuren zu, je länger die Kohlenwasserstoffkette ist, jedoch sind die Änderungen nicht so groß, daß sie sich im Rahmen der bei diesen Berechnungen möglichen Genauigkeit eindeutig feststellen lassen. Besonders deutlich wird dies bei Tensiden mit aromatischen Gegenionen.

Eine weitere Beachtung galt der freien Energie ΔG ($= -\epsilon_2$). Wie aus der Gleichung für k^- ersichtlich läßt sich die freie Energie aus der experimentellen Größe k^-/n , dem Diffusionskoeffizient D und der Länge der letzten CH_2 - Gruppe des Tensids berechnen. Mit Hilfe dieser Gleichung und den bekannten Werten von ΔH_2 lassen sich die Entropiewerte gewinnen. Die erhaltenen thermodynamischen Parameter sind in den Tabellen 24 und 25 zusammengefaßt.

Betrachtet man die Tenside mit den Gegenionen der aliphatischen Sulfonsäuren so fällt auf, daß die ΔH -Werte in der Reihenfolge von Methansulfonat bis Pentansulfonat negativer werden, d.h. der Einbau der Monomeren von der Mizelloberfläche in die Mizelle wird exothermer je hydrophober das Gegenion ist. Zur gleichen Zeit aber ändert sich die Entropie von positiven zu negativen Werten. Es ist anzunehmen, daß diese Werte Aufschluß über den Ordnungszustand der Gegenionen in der Mizelloberfläche geben. Dies bedeutet, je hydrophober ein Gegenion ist, desto größer die Ordnung in der Mizelloberfläche.

In diesem Zusammenhang ist das Verhalten der hydrophoben bzw. hydrophilen aromatischen Sulfonsäuren interessant. Sie zeigen alle positive Entropiewerte. Das bedeutet, daß ihre Mizelloberflächenstruktur ungeordneter ist, als es bei den aliphatischen Analoga der Fall ist. Ein Grund dafür kann die große Häufung aromatischer Ringe in der Oberfläche sein, die zu einer Destrukturierung der kugelförmigen Mizelle führen kann.

Zu einer Klärung könnten Lichtstreuexperimente beitragen, mit deren Hilfe man genaue mittlere Aggregationszahlen der gemessenen

Tabelle 24: Thermodynamische Parameter für den Einbau eines $C_{14}H_{29}Py^+$ - Ions von der Oberfläche der Mizelle in die Mizelle

Gegenion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔS (cal/mol $\cdot^\circ K$)
$CH_3SO_3^-$	- 5,7 $\pm$ 1,5	- 7,5 $\pm$ 0,3	+ 6,5 $\pm$ 1,5
$C_2H_5SO_3^-$	- 6,8 $\pm$ 1,5	- 5,9 $\pm$ 0,3	+ 3,0 $\pm$ 1,5
$C_3H_7SO_3^-$	- 8,2 $\pm$ 1,5	- 7,7 $\pm$ 0,3	+ 1,0 $\pm$ 1,5
$C_4H_9SO_3^-$	- 9,0 $\pm$ 1,5	- 8,0 $\pm$ 0,3	- 3,6 $\pm$ 1,5
$C_5H_{11}SO_3^-$	- 9,5 $\pm$ 1,5	- 8,4 $\pm$ 0,3	- 3,9 $\pm$ 1,5
$H_2N-C_6H_4SO_3^-$	- 6,5 $\pm$ 1,5	- 8,5 $\pm$ 0,3	+ 7,0 $\pm$ 1,5
$C_6H_5-SO_3^-$	- 5,6 $\pm$ 1,5	- 9,0 $\pm$ 0,3	+11,3 $\pm$ 1,5
$H_3C-C_6H_4-SO_3^-$	- 4,4 $\pm$ 1,5	- 9,6 $\pm$ 0,3	+17,4 $\pm$ 1,5
$C_6H_5-COO^-$	- 4,8 $\pm$ 1,5	- 8,8 $\pm$ 0,3	+13,5 $\pm$ 1,5
$H_3C-C_6H_4-COO^-$	- 3,7 $\pm$ 1,5	- 9,6 $\pm$ 0,3	+19,5 $\pm$ 1,5

Tabelle 25: Thermodynamische Parameter für den Einbau eines $C_{12}H_{25}Py^+$ - Ions von der Oberfläche der Mizelle in die Mizelle

Gegenion	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔS (cal/mol $\cdot^\circ K$)
$H_3C-C_6H_4-COO^-$	- 5,2 $\pm$ 1,5	- 7,8 $\pm$ 0,3	+ 9,1 $\pm$ 1,5

nen Systeme erhält. Aus ihnen wäre abzulesen, inwieweit hydrophile und hydrophobe Gegenionen das Aussehen der Mizellen beeinflussen.

F) Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Relaxationsmessungen an Laurylpyridinium- und Myristylpyridinium-Mizellen vorgenommen. Als Gegenionen dienten zunächst die Anionen der aliphatischen Sulfonsäuren mit variierender Kohlenwasserstoffkette (Methansulfonsäure bis Pentansulfonsäure). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden das Verhalten der aromatischen Sulfonsäuren (Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure und p-Aminobenzolsulfonsäure) und aromatischen Carbonsäuren (Benzoessäure, p-Methylbenzoessäure) als Gegenionen der obengenannten mizellbildenden Pyridinium-Kationen mit Hilfe von Relaxationsexperimenten untersucht.

Die für die Messung verwendeten Tenside wurden aus den Tensidchloriden mit den jeweiligen Natriumsalzen der organischen Säuren dargestellt. MPMS und LPTS konnten analysenrein durch Kristallisation aus wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur hergestellt werden. Aufgrund des hohen Löslichkeitsproduktes der Laurylpyridinium-Tenside LPMS, LPÄS, LPPrS, LPPeS, LPB, LPMB, LPBS, LPABS und der entsprechenden Myristylpyridinium-Tenside konnten diese Tenside nur mit Hilfe eines stark basischen Anionenaustauschers dargestellt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man die eingesetzte Substanz innerhalb der analytischen Fehlergrenze in der gewünschten Konzentration völlig stöchiometrisch und frei von Fremdelektrolyten erhält.

Mit Konzentrationsreihen dieser Tenside wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt und man erhielt die cmc-Werte der reinen Tenside. Daneben wurden auch die cmc-Werte bei Salzzugabe bestimmt. Diese Salzzugabe wurde so gewählt, daß die Summe der Gegenionen an der cmc der Ionenstärke von LPMS bzw. MPMS entsprach.

Es wurde festgestellt, daß die cmc-Werte mit zunehmender Alkylkettenlänge der Gegenionen nach kleineren Werten verschoben werden. Parallel dazu wurde auch eine Abnahme des Dissoziationsgrades der Mizellen beobachtet.

Nachdem die cmc-Werte der einzelnen Tenside bekannt waren, konnten Relaxationsmessungen durchgeführt werden. Dazu dienten eine Drucksprung- und eine Stoßwellenapparatur. Die gemessenen Werte waren eindeutig einer schnellen Zeit τ_1 (Mikrosekundenbereich) und einer langsamen Zeit τ_2 (Millisekundenbereich) zuzuordnen. Mit Hilfe der von G. Aniansson und S. Wall im Jahre 1974 theoretisch entwickelten Relaxationsgleichungen konnten die für die Kinetik interessanten Parameter berechnet werden. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und durchgeführten Experimenten gefunden.

Für die schnelle Relaxationszeit τ_1 wurde für alle gemessenen Tenside, unabhängig vom Gegenion, eine starke Konzentrations- und eine geringe Temperaturabhängigkeit festgestellt. Aus den Messungen erkennt man: je niedriger die cmc-Werte des betreffenden Tensids liegen, desto langsamer wird τ_1 . Bei Tensiden mit aliphatischen Sulfonsäure-Gegenionen waren die Relaxationszeiten τ_1 bei gleicher Gesamtkonzentration ($c_o > \text{cmc}$) sehr ähnlich. Mit Hilfe der gemessenen Relaxationszeiten war es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten k^+ und k^-/n zu berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante k^+ ist dabei der bimolekulare Einbau eines Monomeren in die Mizelle. Man fand Werte für k^+ , die in der Größenordnung jener liegen, wie sie für diffusionskontrollierte Reaktionen bekannt sind. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante eines Monomeren wird durch k^-/n bestimmt. Ihr reziproker Wert veranschaulicht die Lebensdauer eines Monomeren in der Mizelle. Diese Lebensdauer nimmt zu, je länger die Alkylkette im Gegenion ist.

Von Interesse waren auch Aussagen über die mittlere Aggregationszahl n . Es wurde der Versuch unternommen, diese n -Werte aus dem kinetischen Datenmaterial zu berechnen. Es zeigte sich, daß die auf diese Weise erhaltenen n -Werte in der Größenordnung jener liegen, die direkt aus Lichtstreuexperimenten erhalten werden. Diese n -Werte nehmen mit zunehmender Hydrophobie der Gegenionen zu. Weiter wurde gefunden, daß sich die σ^2/n -Werte mit zunehmender Hydrophobie des Gegenions zu kleineren Werten verschieben.

Den wesentlichen Unterschied im Verhalten der hydrophilen und hydrophoben Gegenionen zeigten die Messungen der langsamen Relaxationszeit τ_2 . Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, war bei Tensiden mit hydrophilen Gegenionen τ_2 fast konzentrationsunabhängig, aber stark temperaturabhängig. Dagegen war τ_2 bei Tensiden mit hydrophoben Gegenionen wenig temperaturabhängig aber stark konzentrationsabhängig.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde deutlich, daß die unterschiedliche τ_2 -Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur mit dem verschiedenen Aufbau der Mizellkeime zusammenhängt. Es konnte gezeigt werden, daß der Keim bei Tensiden mit hydrophilen Gegenionen nur aus Tensidmonomeren ohne Gegenionen-anlagerung gebildet wurde. Die Zahl der Monomeren, die am Aufbau des Keims beteiligt sind, konnte ermittelt werden.

Ein anderes Keimverhalten beobachtet man bei Tensiden mit hydrophoben Gegenionen. Hier werden die Gegenionen entsprechend ihrer Hydrophobität mehr oder weniger an den Keim angelagert und beschleunigen so, abhängig von der eingesetzten Gesamttensidkonzentration, die Relaxationszeit τ_2 .

Die beiden Relaxationszeiten gaben die Möglichkeit, Aussagen über thermodynamische Größen zu machen, die nicht nur Gesamtvorgänge sondern auch die entsprechenden Einzelschritte bei der Mizellbildung betreffen. Betrachtet man die Keimbildungsenthalpien der gemessenen Tensidsysteme so fällt auf, daß jene mit hydrophilen Gegenionen große positive ΔH -Werte aufweisen, die sich bei Gegenwart hydrophober Gegenionen drastisch verkleinern. Ein Grund dafür ist die Anlagerung hydrophober Gegenionen an den Keim, deren Einbau eine negative Wärmetönung aufweist. Weiterhin konnten Aussagen gemacht werden über die gesamten Mizellbildungsenthalpien von MPy^+ - und LPy^+ -Mizellen.

G) Literaturverzeichnis

- 1) P.Mukerjee, Adv. Colloid Interface Sci. 1, 241 (1967)
- 2) D.Stigter, J. Phys. Chem. 68, 3603 (1964)
- 3) D.Stigter und K.J.Mysels, J. Phys. Chem. 59, 45 (1955)
- 4) E.D.Goddard, C.A.J.Hoeve, G.C.Benson,
J. Phys. Chem. 61, 593 (1957)
- 5) L.Benjamin, J. Phys. Chem. 68, 3575 (1964)
- 6) J.M.Corkill, J.F.Goddman, J.R.Tate, Trans Far. Soc.
60, 996 (1964)
- 7) H.Strehlow und M.Becker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
Physik. Chemie, 63, 457 (1959)
- 8) K.Takeda und T.Yasunaga, J. Colloid Interface Sci, 40,
127 (1972)
- 9) G.Czerlinski und M.Eigen, T. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
Physik. Chemie, 63, 652 (1959)
- 10) G.C. Kresheck, E.Hamori, G.Davenport und H.A.Scheraga,
J. Amer. Chem. Soc. 88, 246 (1966)
- 11) B.C.Bennoi, L.K.J.Tong, L.P.Holmes und E.M.Eyring,
J. Phys. Chem. 73, 3288 (1969)
- 12) J.Lang und E.M.Eyring, J. Polym. Sci. Part A-2, 10, 98 (1972)
- 13) B.C.Bennio und E.M.Eyring, J. Colloid und Interface Sci.
32, 286 (1970)
- 14) T.Yasunaga, H.Oguri und M.Miura, J. Colloid Interface
Sci. 23, 352 (1967)
- 15) E.Graber, J.Lang und R.Zana, Kolloid-Z., Z. Polymere,
238, 470 (1970)
- 16) R.Zana und J.Lang, C.R. Acad. Sci. (Paris) C 266, 1347 (1968)
- 17) T.Janjic und H.Hoffmann, Z. physik. Chemie N. F. 86,
322 (1973)
- 18) P.J.Sams, E.Wyn-Jones und J.Rassing, Chem. Phys.
Letters, 13, 233 (1972)
- 19) G.W.Castellan, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 67, 899, (1963)
- 20) E.A.G.Aniansson und S.N.Wall, J. Phys. Chem. 78, 1024 (1974)

- 21) E.A.G.Aniansson und S.N.Wall J. Phys. Chem. 78, 857 (1975)
- 22) H.Jone und T.Nakagawa, J. Phys. Chem. 70, 108 (1966)
- 23) N.Muller und F.E.Platko, J. Phys. Chem. 75, 547 (1971)
- 24) N.Muller, J. Phys. chem. 76, 3017 (1972)
- 25) R.Bauer, O.Bösl, H.Hoffmann und W.Ulbricht, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 78, 1271 (1974)
- 26) E.A.G.Aniansson, M.Almgren, N.S.Wall, H.Hoffmann, I.Kielmann, W.Ulbricht, R.Zana, C.Tondre und J.Lang, J. Phys. Chem. 80, 905 (1976)
- 27) H.Hoffmann, R.Nagel, G.Platz und W.Ulbricht, Colloid Polymer Sci. 254, 812 (1976)
- 28) H.Lange, Chemiker Zeitung, 99, 161 (1975)
- 29) C.Tanford, J. Phys. Chem. 78, 2469 (1974)
- 30) H.Lange, Tenside Detergents, 12, 27 (1975)
- 31) J.A.Gautier, E.Leroi und J.Renault, Bull. sic. chim. France, 1202 (1955)
- 32) Landoldt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen Elektrische Eigenschaften II, Springer Verlag Chemie 1960, S. 35
- 33) G.Platz und H.Hoffmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 491 (1972)
- 34) H.Hoffmann, J.Stuehr und E.Yeager, Ultrasonic Research Laboratory, Western Reserve University, Technical Report 27
- 35) W.Ulbricht, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1973)
- 36) H.Lange und M.J.Schwuger, Kolloid Z. und Z. Polymere 227, 145 (1968)
- 37) R.H.Aranow, L.Witten, J. Phys. chem. 64, 1643 (1960)
- 38) H.Lange und M.J.Schwuger, Kolloid Z. und Z. Polymere, 243, 120 (1971)
- 39) P.Mukerjee und K.J.Mysels, Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants Systemes, NSRDS-NBS 36
- 40) B.D.Flockhardt, J. Colloid Sci. 16, 484 (1961)
- 41) B.D.Flockhardt, J. Colloid Sci. 12, 557 (1957)
- 42) K.Shinoda, T.Nakagawa, B.Tamamushi, T.Isemura, Colloidal Surfactants, Academic Press New York, London (1963)

- 43) M.L.Corrin und W.Harkins, J. Amer. Chem. Soc. 69,
683 (1947)
- 44) H.Lange, Kolloid-Zeitschrift 121, 66 (1951)
- 45) D.Stigter, J. Phys. Chem. 78, 2480 (1974)
- 46) P.Mukerjee und A.Ray, J. Phys. Chem. 70, 2144 (1966)
- 47) P.Mukerjee und A.Ray, J. Phys. Chem. 70, 2138 (1966)
- 48) R.Folger, H.Hoffmann und W.Ulbricht, Physik. Chemie
78, 989 (1974)
- 49) H.Hoffmann, W.Baumüller und W.Ulbricht, im Druck
- 50) H.Hoffmann, H.Nüßlein und W.Ulbricht, im Druck

Lebenslauf

Hans Nüßlein

geboren: 26.3.1946 in Nürnberg

Eltern: Max Nüßlein, Kaufmann
Anneliese Nüßlein, geb. Maul

verheiratet: seit 30.5.1974 mit Jutta Nüßlein, geb. Albrecht

Schulen: 1952 - 1956 Volksschule Nürnberg
1956 - 1957 Volksschule Fürstenstein b. Passau
1957 - 1966 Descartes-Gymnasium Neuburg/Donau

Reifeprüfung: 19.7.1966

Bundeswehr: 1.10.1966 - 30.9.1968 in Wetzlar

Studium: 1.10.1968 - 23.4.1975 Chemiestudium an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplom-
Vorprüfung: 23.6.1971

Diplom-
Hauptprüfung: 23.4.1975, Thema der Diplom-Arbeit:
Thermodynamische und kinetische Messungen zur
Mizellbildung

Doktorarbeit: seit April 1975

bisherige
Tätigkeiten: 1.5.1975 - 31.10.1976
wissenschaftliche Hilfskraft (DFG)
seit 1.11.1976
Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten am Institut für
Physikalische Chemie der Universität Bayreuth

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990